MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA EN SISTEMAS CON SURFACTANTES



PABLO C. SCHULZ
ERICA P. SCHULZ



Ilustración de J. Broutá, La Ciencia Moderna. Sus tendencias y cuestiones relacionadas. Montaner y Simón, Eds., Barcelona,1897.

-2024-

-0-

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo es el resultado de un curso de posgrado que se dictó por muchos años en la Universidad Nacional del Sur (Bahía Blanca, Provincia de Buenos Aires, Argentina), en alguna otra universidad argentina, en la Facultad de Física de la Universidad de Santiago de Compostela (Galicia, España), y en la Universidad de Guadalajara (Jalisco, México), comenzando en 1996. Se ha confeccionado principalmente a partir de artículos originales y trabajo de los autores. A lo largo del tiempo se han ido agregando aportaciones. Refleja además la experiencia de los autores y de diversos colegas-y amigos- que aportaron también sus conocimientos.

En la literatura hay varios trabajos -artículos, libros y monografías- destinados al uso del microscopio, y en particular, al de luz polarizada, pero en general están destinados a cristalografía de cristales sólidos y minerales, o a muestras biológicas. Si bien hay bibliografía dedicada a los cristales líquidos, -principalmente los termotrópicos- está dispersa y dificulta al químico o físico coloidal obtener una visión holística del tema. Con ese ánimo se creó este curso y este apunte.

Como se trata de un curso de posgrado, se da por sentado que los lectores tienen los conocimientos básicos de química, física y matemáticas como para comprender lo expuesto. En el caso de tópicos de estas disciplinas que no sean habituales en los cursos de grado se hacen las aclaraciones pertinentes. El curso está pensado como un medio para utilizar la técnica en si, como un manual práctico de uso, por lo que se procura no referir a los alumnos a otra bibliografía para acceder a información necesaria, y en algunos casos se usan repeticiones para no tener que retroceder en la lectura. También, dado su doble carácter de manual de uso y de estudio, se ha puesto énfasis en algunos términos, recomendaciones o características, usando ***negrita y cursiva***.

La convención de señal de decimal, miles, millones, etc., adoptada en este trabajo es la usual en Argentina, es decir se usa la coma decimal (0,2) y el punto para miles y cifras mayores (1.000,16). Es necesaria esta aclaración para evitar confusiones porque en otros países de habla hispana, como México, se usa la convención anglosajona (0.2 y 1,000.16).

En este trabajo se usa preferentemente el término *anfifilo* (lit. dos amores) para las sustancias que tienen grupos polares afines al agua y apolares afines a hidrocarburos y otros medios no polares. Otros términos como *surfactante* (apócope castellanizada de *surfactants*, apócope a su vez de *surface active agents*: agentes tensioactivos) es más restringido, porque se toma para anfifilos que además de bajar la tensión superficial, forman micelas. Más restringido aún es jabón, que se refiere a sales de ácidos grasos. Estos términos se usan, sin embargo, cuando sean apropiados.

La profusión de imágenes es necesaria porque hay variaciones, a veces grandes, a veces pequeñas, en las diversas texturas (*i.e.*, el aspecto que muestran los especímenes al microscopio), que pueden llevar a dudas y errores de interpretación, en especial a un principiante.

-1-

GENERALIDADES

Los anfifilos son sustancias que tienen doble afinidad, es decir, una parte de la molécula es afín a los medios polares (típicamente, agua, aunque pueden ser otras sustancias) y la otra es hidrofóbica (típicamente oleofílica, pero puede ser también oleofóbica, como los perfluorcarbonos y silanos). Cuando se habla de anfifilos generalmente se piensa en compue4stos con cadenas alifáticas y grupos polares, típicamente jabones y otras sustancias tensioactivas (surfactantes en la jerga del colectivo), pero el concepto involucra otras sustancias como polímeros naturales y sintéticos, sales biliares, etc., Debido a su doble afinidad, que debe satisfacerse simultáneamente en todo momento, en presencia de un solvente tienen la tendencia a agrupar sus moléculas en agregados con cierta regularidad morfológica, los cuales además se suelen ordenar espacialmente. Esto genera estructuras repetitivas con ciertas características ópticas, que son evidentes cuando se las estudia con luz polarizada. Muchas de estas estructuras tienen propiedades características de cristales, como por ejemplo índices de refracción, conductividad eléctrica o coeficientes de dilatación que difieren según la dirección, pero son fluidos, por lo que se denominan "cristales líquidos" o "mesofases". Los anfifilos también forman, en su mayoría, cristales sólidos, siempre respetando la doble afinifdad. Este trabajo trata del uso de esta técnica, la microscopía de luz polarizada, como herramienta para identificar las distintas estructuras presentes en sistemas con anfifilos.

Por otro lado, otros sistemas conteniendo anfifilos que se pueden estudiar con el microscopio son los sistemas dispersos liofóbicos fluidos; emulsiones y dispersiones, quje son estabilizadas con anfifilos. En este trabajo se dedica también un capítulo a la parte de su estudio que se puede realizar con un microscopio óptico.

Birrefringencia

Un material ópticamente isotrópico es aquél en el cual el índice de refracción (o la velocidad de fase de la onda electromagnética) es la misma en todas las direcciones. Esto se observa en cristales cúbicos como el de NaCl o en sustancias amorfas (no cristalinas) tales como agua, ciertos polímeros o vidrio no tensionados[1].

Generalmente, los cristales son anisotrópicos. Las fuerzas de unión de los átomos sobre la nube electrónica son diferentes en diferentes direcciones y consecuentemente también lo son los índices de refracción. Como en los cristales hay un orden posicional repetitivo, estas diferencias tienen direcciones definidas, lo que hace que las propiedades de los cristales (incluyendo las ópticas) difieran en distintas direcciones.

APARATOS

Las propiedades ópticas de las mesofases[2] han sido estudiadas principalmente por las técnicas combinadas de platina de temperatura controlada y microscopía de luz polarizada. Estas permiten someter a las sustancias bajo observación microscópica a las temperaturas a las cuales son estables las distintas mesofases, y determinar los puntos de transición. Para trabajar a temperaturas superiores a los 100 °C se suelen sellar las mesofases en capilares planos de vidrio. Mediante el uso del equipo de polarización pueden determinarse la dirección de las radiaciones "*rápida*" y "*lenta*" y el signo de la birrefringencia de la muestra en cualquier textura que se presente (*vide infra*). El equipo también permite detectar y medir rotaciones ópticas.

Las primeras medidas sistemáticas sobre mesofases mediante técnicas microscópicas fueron hechas por Lheman **[1]**, y las contribuciones más importantes fueron hechas por G. Friedel **[2]**.

EL MICROSCOPIO

La **Figura 1.1** muestra la disposición general de los componentes de un microscopio de luz polarizada, también llamado microscopio polarizante o microscopio petrográfico. Un diagrama de su disposición interna se ve en la mismafigura

---

1 Las sustancias amorfas tensionadas pueden presentar anisotropía óptica.

2 Mesofase: fase intermedia entre sólido y líquido, sinónimo de cristal líquido.

a la derecha. Es esencialmente un microscopio común al cual se proveyó un dispositivo polarizador (prisma de Nicol o placa polaroide) arriba y otro debajo de la platina, y algunas maneras de alterar la orientación del objeto (usualmente en un solo plano, con respecto a los planos de vibración de los polarizadores. También se pueden introducir lentes auxiliares en el trayecto del haz de luz.

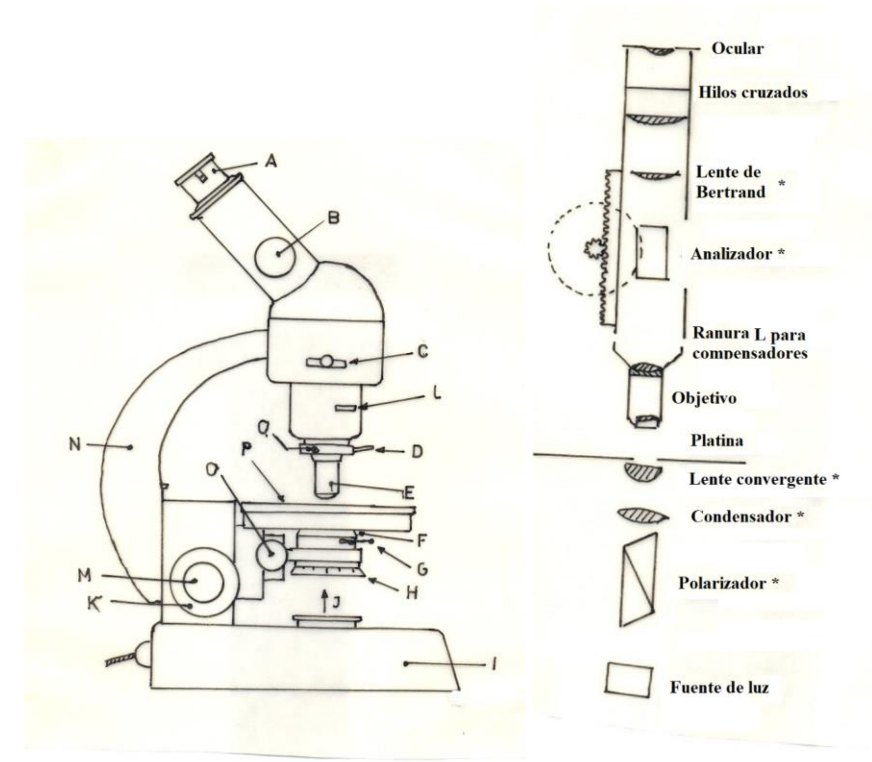


Figura 1.1. izquierda: El microscopio de luz polarizada. A: lente ocular, B: control de la lente de Bertrand, C: polaroide analizador, D: Sujetador de la lente objetivo, E: lente objetivo, F: Condensador, G: Iris de la platina, H: polaroide polarizador, I: Base con la fuente de luz, J: haz de luz, K: Perilla de ajuste grueso, L: Ranura para introducir la placa de retardación, M: Perilla de ajuste fino, N: brazo, O: perilla para ajustar el condensador, P: Platina rotante, Q: tornillo de centrado individual. Derecha: disposición interna del microscopio polarizador, el asterisco señala los componentes removibles.

La ***parte mecánica del microscopio,*** también denominada ***montura,*** tiene forma y dimensiones muy variables, dependiendo del fabricante y prestaciones del instrumento. Hay modelos grandes, medianos y pequeños o portátiles. Los modelos grandes poseen todos los aditamentos que necesita un trabajo profesional y permiten el intercambio de piezas y accesorios para realizar los trabajos más variados. Los modelos medianos no convienen a todo tipo de investigación pero son más prácticos para otras aplicaciones, como dlocencia. Los microscopios portátiles responden a necesidades más restringidas y producen aumentos menores, conviniendo para observaciones someras.

El ***pie o base*** generalmente tiene forma de herradura o de Y, aunque también puede ser rectangular, con un peso considerable que garantiza la estabilidad del instrumento. La base aloja la fuente de iluminación y puede contener un

mecanismo para regular la intensidad luminosa.

Sirve de soporte a una ***columna o brazo*** sobre el cual reposa el resto del aparato. La columna puede ser inclinada, En su parte inferior tiene el condensador y la parte superior posee una cremallera que permite desplazar en sentido vertical el condensador, la platina o el revólver y el tubo. La posición inclinada es más cómoda que la vertical para el observador.

***

El ***mecanismo de enfoque*** permite enfocar el sistema óptico desplazando en sentido vertical ya sea la platina donde se coloca el espécimen o el revólver donde están colocados los objetivos, de modo que se pueda centrar el punto focal del objetivo que se está utilizando es ese momento. Para ello usa dos mecanismos, primero uno rápido del tornillo macrométrico y otro lento del tornillo micrométrico.

La cremallera que permite el movimiento rápido del tornillo macrométrico posee dientes que se engranan y producen un movimiento tosco para lograr un enfoque aproximado. Se utiliza para enfocar con los objetivos de poco aumento y para subirlos rápidamente con la finalidad de colocar o retirar de la platina el preparado.

El tornillo micrométrico por el contrario posee una graduación tal que cada división de la rosca permite un movimiento vertical imperceptible en el orden de 0,001 mm. Esta disposición permite evaluar de manera aproximada el espesor de los objetos, considerando el número de vueltas que realiza el tornillo al enfocar su parte más superficial y luego la más profunda. El movimiento del tornillo micrométrico tiene una extensión de 5 mm aproximadamente y está limitado. Permite un enfoque fino y se utiliza con los objetivos de mayor aumento.

***

El *sistema de iluminación* está constituido por las partes del microscopio que producen o captan, reflejan y regulan la intensidad de la luz que se utiliza para la observación microscópica. Éste es uno de los aspectos críticos a considerar en la microscopía óptica. Si la muestra es iluminada de manera inadecuada, la calidad de la imagen que se obtiene se verá afectada, aun cuando se disponga de un excelente sistema óptico. La iluminación óptima debe ser brillante, sin resplandores y en lo posible debe dispersarse de manera uniforme en el campo de observación. El sistema de iluminación está constituido por la fuente de luz, el condensador y un diafragma o iris.

Como regla general, el sistema de iluminación está colocado debajo de la platina a fin de iluminar mediante luz transmitida. En algunios casos muy específicos se emplea el método de luz reflejada, en el cual se ilumina la superficie del espécimen mediante epiiluminación.

En los microscopios antiguos, la iluminación de un espécimen translúcido se lograba dirigiendo la luz del sol o de una lámpara mate mediante un espejo plano o cóncavo y un sistema de lentes de enfoque (condensador) a través del espécimen. Con el uso de la iluminación eléctrica se suprime este espejo y los microscopios pueden utilizarse en cualquier lugar. Sin embargo, algunos modelos de microscopios actuales, desde los más sencillos y económicos hasta los más sofisticados, aún poseen un espejo que sirve para desviar la luz producida por la bombilla, en el caso que ésta no se encuentre alineada con la platina.

En los microscopios modernos una fuente de luz incorporada en la base del microscopio suministra la iluminación para el espécimen. Normalmente se utilizan lámparas halógenas o de filamento de 6 V y 20 W (pueden variar entre 10 y 100 W) con un dispositivo para variar la intensidad. Emiten una luz continua en un espectro comprendido entre 300 – 1200 nm. Producen una luz blanca pero incrementan la intensidad del azul al rojo. La luz puede ser muy brillante para la observación y se reduce con filtros que disminuyen la intensidad, denominados filtros de densidad neutra, disminuyendo la intensidad sin alterar los colores. También se emplean filtros de colores que compensen el color rojo, de manera que se pueda observar la imagen del espécimen sobre un fondo iluminado neutro, blanco y claro. El vidrio azul corrige el tinte amarillo que tiene la luz incandescente y se obtiene una luz suave y agradable que aumenta la definición.

Las lámparas de arco eléctrico pueden contener gases (vapor de mercurio, xenón o sodio) y son empleadas para proveer una luz monocromática con filtros apropiados, se utilizan en microscopios especiales (fluorescencia) y para medir índices de refracción.

En los últimos años se ha incrementado el uso de láser. El láser de argón es uno de los más utilizados, cuya emisión está en el orden de 488-514 nm. Su costo es muy elevado y se emplea principalmente en microscopía confocal.

El uso de LED (*Light-Emitting Diode*: diodo emisor de luz) es un emisor de luz muy próxima a la luz monocromática. Se utilizan en una amplia gama de artefactos y lámparas. En comparación con las bombillas incandescentes, permiten ahorro de energía con un mayor rendimiento lumínico. Para microscopía se emplean LED de larga duración que

proveen una luz muy brillante y fría; esto último es una gran ventaja, puesto que no genera calor y la observación es más cómoda para el usuario. En la actualidad se producen combinaciones de diodos que emiten luz blanca.

***

La luz emitida por la lámpara es enfocada por un sistema de lentes (colector) y dirigida hacia el espécimen previo paso por el condensador.

La luz proveniente de la fuente incide sobre el primer prisma o polaroide, llamado ***polarizador,*** que puede ser rotado alrededor de un eje vertical, pudiéndose medir la rotación del plano de luz polarizada mediante una escala en su montaje. En muchos instrumentos está fijado a la posición "0°" por algún tipo de sujetador elástico, de modo que en esa posición su plano de vibración es paralelo a uno de los hilos cruzados del ocular. Cuando se desea observar la muestra con luz no polarizada, se puede retirar del haz de luz corriéndolo al costado.

La luz polarizada que sale del polarizador pasa a través del ***condensador***[3], cuya función es concentrar la luz sobre el objeto. Éste es uno de dos combinaciones de dispositivos esenciales, que son el ***condensador ortoscópico*** que produce un haz de luz paralela. El haz luminoso emergente está compuesto por rayos paralelos e incide perpendicularmente en la muestra; y el ***condensador conoscópico***, que produce luz convergente.

De acuerdo al grado de corrección de aberraciones ópticas, los condensadores se clasifican en varios tipos. El ***Condensador de Abbe*** es el más simple, sin corrección de aberraciones y el más económico. Está compuesto de dos o más lentes y puede llegar a tener una apertura numérica de 1,4 en modelos de tres lentes. Se emplea para observación de rutina y con objetivos de modesta apertura numérica y amplificación. Una de las ventajas es el amplio cono de iluminación que puede producir. **El *condensador aplanático*** corrige aberraciones de esfericidad. El ***acromático c***orrige aberraciones cromáticas. Contiene tres o cuatro lentes corregidas para el azul y el rojo. Es útil para observaciones de rutina con objetivos secos y para microfotografía. Finalmente, el ***aplanático-acromático*** posee el más alto nivel de corrección y es el condensador de elección para microfotografía a color con luz blanca. Puede contener ocho lentes y su uso es óptimo con inmersión y objetivos de mayor aumento.

El condensador está conformado por una o varias lentes situadas debajo de la platina del microscopio, colocadas entre la fuente de luz y el espécimen.

El cono de luz que produce el condensador debe ajustarse de manera apropiada para optimizar la intensidad y el ángulo de apertura. Cada vez que se cambia un objetivo se debe realizar un ajuste para obtener el cono de luz conveniente a la apertura numérica del nuevo objetivo. A menudo no es práctico utilizar el mismo condensador para un amplio intervalo de objetivos (2X hasta 100X). Para objetivos de bajo poder de aumento (menor a 10X) algunos condensadores poseen una lente frontal adicional que es abatible. La altura del condensador es regulada mediante un mecanismo activado con un tornillo que lo baja o lo sube, acercándolo o no a la platina donde está colocado el espécimen (Figura 1.2).

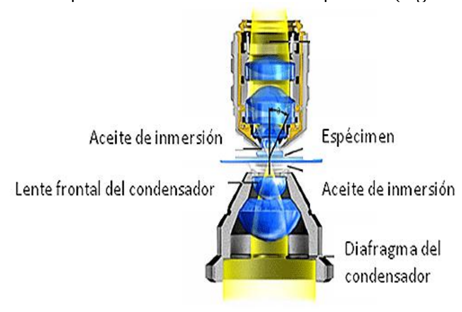


Figura 1.2: Condensador tipo Abbe y objetivo adaptado. Se observa un condensador con dos lentes y el trazado del haz de luz en un microscopio óptico. El medio de inmersión, en este caso aceite, se puede colocar tanto entre la lente frontal del

[3] El término condensador puede considerarse inadecuado, ya que no produce una condensación de los rayos luminosos, por el contrario, produce un aumento de la sección del cono luminoso que a su vez forma una imagen más clara.

condensador y el espécimen como entre el preparado y la lente frontal del objetivo [3].

Se puede mover el condensador hacia arriba o abajo con un comando lateral. En algunos microscopios, el condensador está colocado en el mismo montaje que el polarizador, de modo que al subir o bajar el primero también se mueve el polarizador. El condensador puede ser retirado del haz si se lo desea, independientemente del polarizador.

La luz polarizada producida por el polarizador se denomina PPL (luz polarizada plana), y la producida por la segunda lamina polaroide (llamada analizador) se denomina XPL (luz polarizada cruzada).

Encima del ***condensador ortoscópico*** se puede colocar o retirar a voluntad la ***lente convergente*** o ***condensador conoscópico,*** una lente plano-convexa o sistema de lentes de longitud focal extremadamente corta, para hacer converger la luz que pasa por el objeto en un cono de ángulo amplio, para obtener figuras de interferencia. En otras ocasiones, excepto para magnificaciones muy altas, esta lente no es necesaria y se puede retirar, independientemente del condensador ortoscópico, aunque esté en el mismo montaje.

El condensador y la lente convergente se usan cuando se miran muestras con luz común, especialmente a altas amplificaciones. Para la determinación de muchas propiedades ópticas, es deseable, y muchas veces necesario, retirar el condensador conoscópico. Por ejemplo, para colores de polarización y ángulos de extinción entre polaroides cruzados, se debe usar luz paralela.

Además de los condensadores empleados en los microscopios de campo claro, existe una variedad de modelos de condensadores especializados que se utilizan en diferentes aplicaciones, cuya finalidad principal es el incremento del contraste entre los detalles de la estructura del espécimen. Se han desarrollado condensadores especiales para microscopía de campo oscuro, contraste de fase, luz polarizada, contraste de interferencia diferencial.

Condensadores de campo oscuro

En particular, para el estudio de suspensiones coloidales, cuyas partículas pueden ser menores que las visibles en el microscopio óptico, se ha desarrollado la microscopía de campo oscuro, que utiliza un haz enfocado de luz muy intensa en forma de un cono hueco concentrado sobre la muestra. El objeto iluminado dispersa la luz y se hace así visible contra el fondo oscuro que tiene detrás, como puntos brillantes. Las porciones transparentes del espécimen quedan oscuras, mientras que las superficies y partículas se ven brillantes, por la luz que reciben y dispersan en todas las direcciones, incluida la del eje óptico del microscopio. El campo visual se observa detrás de la muestra como un fondo oscuro sobre el cual aparecen pequeñas partículas brillantes de la muestra que reflejan parte de la luz hacia el objetivo (Figura 1.3).

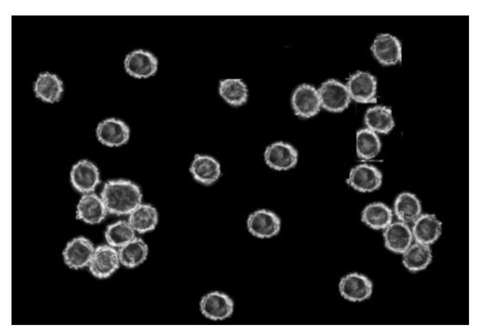


Figura 1.3: imagen en campo oscuro de esporas de setas *lactarius milkcap rubrilacteus.* Ancho de la imagen aproximadamente 120 μm. La luz dispersa permite incluso distinguir partículas más pequeñas que el poder separador del sistema óptico usado por transparencia. En muestras de mayor tamaño con bajo contraste, como células sin teñir e incluso vivas, se forma una imagen con estructuras claras sobre un fondo oscuro.

Todas las luces de transmisión de campo oscuro actuales forman un cono de luz, sin embargo, este no siempre atraviesa toda la muestra: a menudo ocurre que la luz no desviada es devuelta por reflexión total a la superficie del cubreobjetos.

La iluminación de campo oscuro solo es posible si el ángulo de la luz que sale del condensador (ángulo de apertura) es mayor que el ángulo de la luz capturada por la lente. Cuanto mayor sea el ángulo de apertura del objetivo o del condensador, mejor será la resolución máxima posible. En lugar del ángulo de apertura, la apertura numérica se usa a menudo para objetivos y condensadores, que pueden llegar a 0,95 sin inmersión, y hasta aproximadamente 1,4 con inmersión en aceite. Para iluminación de campo oscuro, la apertura numérica del condensador debe ser mayor que la del objetivo utilizado. Sin la inmersión del condensador, el uso del campo oscuro se limita a objetivos de apertura numérica de 0,75 o menos. Los objetivos de 40X, que se utilizan sin inmersión, suelen tener una apertura numérica de 0,65.

Los condensadores que se emplean en microscopía de campo oscuro son de dos tipos: condensadores por refracción y condensadores por reflexión. Los condensadores cardioides y paraboloides se denominan ***condensadores catóptricos*** porque la deflexión de la luz se realiza por reflexión, mientras que para los ***condensadores dióptricos*** es provocada por lentes de vidrio.

En general los condensadores por refracción tienen un disco central que obstruye el paso de la luz, formando así un cono hueco de luz. El disco se puede colocar sobre la lente frontal del condensador o en el plano focal posterior del mismo, es decir, a la altura del diafragma de apertura, o bien en el portafiltros; pueden ser usados con una amplia variedad de aumentos del objetivo (2,5X a 100X). Su ventaja principal estriba en ser relativamente económicos y ser dentro de su campo muy versátiles en el uso para objetivos de poco aumento, hasta 40X.

En el microscopio de campo oscuro con ***diafragma central*** se utiliza un diafragma anular en un microscopio de campo normalmente brillante. Este difragma de refracción (1 en la Figura 1.4 izquierda) tiene un borde o anillo transparente, por lo que reduce la iluminación obtenida por un condensador normal (2) a un cono de luz (3). Para aprovechar al máximo la abertura del condensador, se utiliza una parte que va lo más hacia afuera posible. Cuanto mayor sea la apertura del objetivo utilizado, mayor debe ser el diámetro de la superficie opaca central, y la iluminación disminuye en consecuencia. Desde el escenario con el portaobjetos (4), la luz evita así pasar por el objetivo (6). La luz que llega al objetivo debe haber sido desviada por las estructuras de la muestra (5). El diafragma central se puede insertar como un cajón debajo de la lente del condensador de un microscopio de transmisión normal.

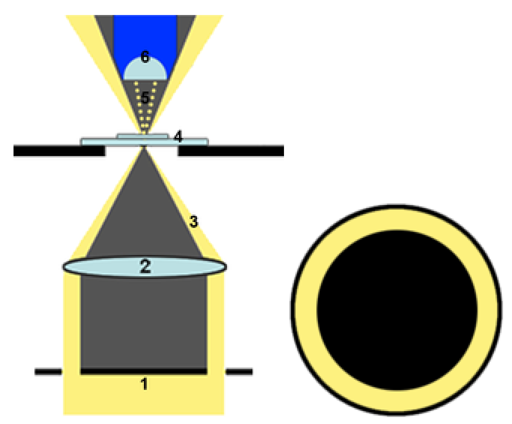


Figura 1.4: zquierda: Microscopio de campo oscuro con diafragma central. La iluminación proviene de abajo y se muestra en amarillo. La parte oscurecida por el diafragma central se muestra en gris oscuro. 1 - Diafragma central, 2 - Condensador, 3 - Cono de luz, 4 - Plano de muestra, 6 - Objetivo. Derecha: Vista desde arriba del diafragma central. Es opaco en el centro (negro), transparente en el borde (amarillo).

Este tipo de condensadores puede improvisarse añadiendo simplemente un disco de cartón negro sobre la lente frontal del condensador conoscópico (el diámetro del disco deber ser ligeramente menor que el de la lente frontal del objetivo). Es importaste anotar el hecho de que para usar objetivos 100X en campo oscuro, estos han de tener incorporado un diafragma variable tipo iris que permita reducir la apertura numérica del objetivo, generalmente se reduce de 1,3 o 1,0 a 0,8, con el fin de mantener mayor apertura numérica del cono iluminador respecto de la del objetivo.

La desventaja principal de los condensadores para campo oscuro por refracción está en que la densidad luminosa que proporcionan es muy baja, si se considera que su porcentaje aproximado es el 20 % del total de la luz que alcanza al condensador, una segunda desventaja es que en general estos condensadores se encuentran en el mercado con aperturas numéricas de hasta 0,9.

En los condensadores de reflexión, hay también dos tiós: del tipo ***paraboloide***, que tiene una superficie espejada (Figura 1.5), y los del tipo ***cardioide*** (Figura 1.6) **,** con dos superficies espejadas. El empleo de uno u otro es indistinto, mediante cualquiera de ambos, la luz no incide directamente en el objetivo (esta es la función de estos condensadores), sino que incide con una apertura numérica mayor al del objetivo.

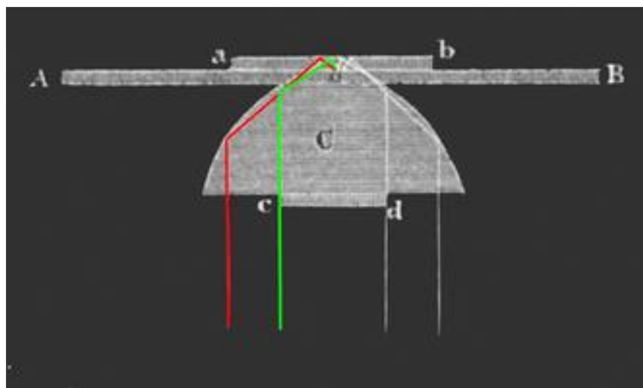


Figura 1.5: Paraboloide de vidrio de Wenham. La iluminación viene de abajo y se refleja en la superficie externa espejada. La lente objetivo está por encima de este dispositivo. Las líneas rojas y verdes explican los rayos con total reflexión sobre el cubreobjetos e iluminación de la muestra desde arriba. *ab*, cubreobjetos. *AB*, portamuestras. *C*, sección del paraboloide. *cd*, placa ennegrecida que evita la transmisión de luz directa. En *o*, la muestra entre el portaobjetos y el cubreobjetos.

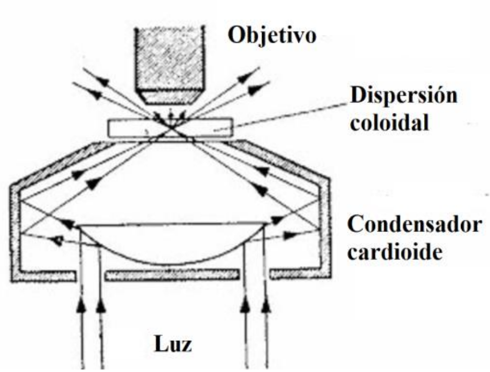


Figura 1.6: esquema del funcionamiento de un condensador cardioide, mostrando cómo ilumina la muestra con luz fuerte indirecta. En la parte central tiene una superficie reflejante con una curvatura de parábola de cardioide que refleja lateral y periféricamente los rayos hacia otro espejo que circunda el área central, esta superficie tiene una inclinación suficiente para producir un cono luminoso que es el que proporciona y envía la luz hacia la muestra a observar.

Una variante de los condensadores para campo oscuro por reflexiones es la de ***condensadores tóricos o toroidales***. Estos condensadores tienen una lente toroidal añadida a un condensador cardioide. Dicha lente concentra el 100 % de la luz que llega al condensador y la envía al espejo cardioide de forma tal que el objeto sea iluminado con el 100 % de la luz que llega del condensador. Este tipo de condensador es el mejor, cuando las condiciones de trabajo involucran aumentos superiores a 40X en los objetivos.

La diferencia principal entre los condensadores de refracción y los de reflexión es que los últimos tienen aperturas numéricas superiores a 0,9, tales como 1,0 o 1,4 y siempre son lentes de inmersión en aceite de $\eta = 1{,}515$, de manera tal que el aceite queda en contacto con la superficie ventral del portaobjetos. La ventaja principal de estos condensadores es la alta intensidad luminosa que proveen a la muestra y la posibilidad de usar aumentos del objetivo superiores a 40X.

La técnica de campo oscuro es muy útil para observar materiales en suspensión, permitiendo detectar con gran facilidad partículas con índices de refracción muy cercanos al del medio en que se encuentran. Por esta razón, es un sistema de gran utilidad para realizar conteos de número de partículas en una muestra. De igual forma, resulta una herramienta útil para visualizar estructuras muy delgadas que rebasan los límites conspicuos de la célula u organismo observado.

La desventaja principal de esta técnica es que presenta imágenes con poca resolución, esto debido a la técnica misma, ya que al formarse imágenes microscópicas que solamente están constituidas de rayos difractados, hacen evidente la falta de los rayos directos para presentar completa la información estructural de la muestra, si la comparamos con el microscopio de campo claro.

La técnica de campo oscuro puede combinarse con otras como la microscopía de fluorescencia y la polarización, sumándose entonces las ventajas de estas técnicas a las del campo oscuro. Muchos autores recomiendan esta combinación de técnicas para los trabajos cotidianos en microscopía de fluorescencia.

***

Muchos microscopios tienen ***diafragmas*** ajustables debajo de la platina, encima o abajo del polarizador, que sirven para eliminar los rayos exteriores y más oblicuos de la luz enfocada en el objeto por el condensador. El diafragma del microscopio cumple un papel muy importante a la hora de iluminar la muestra, ya que gran parte de la resolución es gracias al diafragma. Básicamente, el diafragma sirve para regular la cantidad de luz que llega hacia la muestra y conseguir una mejor iluminación, obteniendo así una observación óptima, en forma de cono junto con el condensador. El haz de luz es regulable

en intensidad y tamaño, y para ello, el diafragma debe abrirse o cerrarse dependiendo de las condiciones de trabajo.

La regulación de la luz es efectuada ajustando la apertura del diafragma, también se consigue modificar el brillo y el contraste obtenidos en una observación. Esta apertura debe ajustarse al objetivo utilizado, ya que dependiendo de cada objetivo se necesitará una apertura distinta en **el** diafragma del microscopio. Por ejemplo, para un objetivo de gran aumento se necesita más iluminación, por lo que se debe abrir el diafragma. Por el contrario, si se selecciona un objetivo de poco aumento, éste necesita menos luz, por lo que habrá que cerrar la apertura del diafragma.

En la actualidad existen dos **tipos de diafragma** para microscopios. Estos dos tipos están formados por el diafragma de disco, más fácil de encontrar en microscopios sencillos y de bajo coste, y el diafragma de tipo iris, equipado en los microscopios más avanzados o profesionales (Figura 1.7).

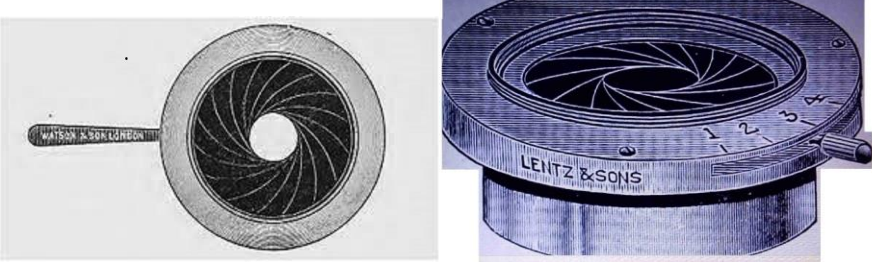


Figura 1.7: diafragmas de iris para microscopio. Están pintados de negro con la finalidad de eliminar los rayos de luz reflejada que pueden interferir con la iluminación del objeto.

Otro diafragma ajustable puede estar instalado en algún lugar del tubo, para aislar las figuras de interferencia de pequeños cristales, cuando la imagen es confusa debido a la superposición de las figuras de interferencia provenientes de varios cristales o dominios pequeños cercanos.

Como regla, la apertura de iluminación debe ser igual o levemente inferior a la apertura del objetivo. Aperturas mayores causarán una pérdida de contraste; aperturas menores una reducción en la resolución. La apertura de iluminación se ajusta con un diafragma ubicado debajo de la lente condensadora (diafragma iris o diafragma de apertura). Cerrando el diafragma se reduce la apertura de la iluminación, resultando un aumento del contraste y la profundidad de campo de la imagen. Abriendo el diafragma aumenta la apertura de la iluminación y se produce una pérdida de contraste en la imagen.

Los objetivos cubren áreas del espécimen de diferente tamaño dependiendo de la magnificación del objetivo. Para evitar la generación de resplandor en los detalles finos de la imagen por efecto de rayos laterales desviados, el diámetro del área iluminada (campo iluminado) no debe exceder el diámetro del objeto observado. El campo iluminado puede ajustarse al tamaño deseado regulando un diafragma ubicado encima de la lente colectora del iluminador (diafragma de campo). La apertura de iluminación y el campo iluminado pueden también ser modificados cambiando la distancia focal del condensador. Para ello, los condensadores modernos están equipados con una lente auxiliar desplazable que, cuando está insertada, cambia el sistema desde una distancia focal larga (baja apertura, gran campo iluminado) a una corta distancia (alta apertura, pequeño campo iluminado). Para lograr la iluminación completa de los especímenes al utilizar objetivos de bajo aumento (p. ej. M_o = 1,25X), la lente frontal, y en algunas ocasiones el condensador entero, deben ser removidos. Para la aplicación de técnicas especiales (microscopía de contraste de fases, de interferencia, de fluorescencia y de campo oscuro) se han diseñados una gran variedad de condensadores. Un método especial de iluminación fue diseñado por August Köhler en 1893 para asegurar la óptima iluminación y resolución de las estructuras finas de un espécimen, que es hasta hoy ampliamente utilizado para iluminación de especímenes en luz transmitida (ajustes del microscopio*, vide infra*).

***

Las fuentes de luz de los microscopios modernos poseen ***filtros*** que absorben el calor producido por las lámparas halógenas y un vidrio opalescente que difunde la luz emitida mejorando la homogeneidad de la iluminación del espécimen. Otros filtros son alojados en el estativo del microscopio o pueden ser ubicados encima del diafragma de campo. Normalmente se utiliza un ***filtro azul "luz de día"*** para lograr con una fuente de luz artificial un balance de colores similar al de la luz solar. En otras ocasiones filtros neutros son necesarios para atenuar la intensidad de la iluminación sin afectar la composición espectral. Para mediciones especiales, como por ejemplo la determinación de los índices de refracción por el método de inmersión, se necesita luz monocromátic la que es normalmente generada usando filtros de interferencia (***filtros dicroicos***).

***

La *platina* es el soporte horizontal donde se colocan las preparaciones a observar. Presenta en el centro un orificio circular por donde pasa el rayo de luz producido por la fuente luminosa y proveniente del condensador. Generalmente es de forma redonda.

Otra pieza, el ***vernier*** (denominado así gracias al nombre de su inventor), también llamado ***nonius***, consiste en dos pequeñas reglas graduadas en milímetros cuya finalidad es la de obtener coordenadas aproximadas que sirven de referencia para localizar una estructura determinada en la preparación. En la práctica, el uso del vernier no es frecuente, se hace un poco complicado anotar las cifras y más difícil aún colocarlas en las reglas y localizar la estructura en cuestión. Además, estas cifras solo son válidas para el microscopio en el cual se obtuvieron. Hay otros procedimientos más simples para tal fin.

Para platina termorregulada (es decir, con control de temperatura), se pueden conseguir dispositivos comerciales.

El objeto a mirar está sobre la platina, montado sobre un portaobjetos. La platina puede rotar en su mismo plano, pudiéndose medir el ángulo rotado mediante divisiones en grados en su borde. Posee un sistema de fijación e inmovilización de la lámina portaobjetos compuesto por pinzas o una pieza articulada que está fija a otro dispositivo, el ***carro o carrito xy***, que se puede montar en la platina y que tiene un soporte con sujetador para el portaobjetos, y dos escalas graduadas perpendiculares que permiten mover en direcciones x-y la muestra, lo que permite volver a ubicar fácilmente objetos durante la exploración de la muestra. (Figura 1.8).



Figura 1.8: Carro móvil adaptable a platina. Se ajustan con dos salientes y un tornillo que encajan en orificios de la platina o con dos pinzas. El de la figura permite desplazamiento X-Y de 60 x 40 mm. Tiene un doble vernier y mandos de control en dos ejes horizontales. Este dispositivo permite el examen metódico y completo de la preparación al proporcionar un desplazamiento hacia adelante o hacia atrás y de derecha a izquierda y viceversa.

***

El sistema óptico

El ***tubo*** soporta la porción óptica del microscopio. Es un cilindro hueco de longitud variable, cuyo interior está pintado de negro mate y posee un diafragma para impedir la formación de reflejos y facilitar la observación. El tubo puede ser doble y alojar dos lentes oculares (microscopio binocular). En los modelos de microscopios grandes destinados a la microfotografía, hay un tercer tubo accesorio, generalmente más largo y vertical que sirve para conectar una cámara fotográfica sin necesidad de lente ocular.

Los soportes para un objetivo usados en los antiguos microscopios petrográficos son hoy en día utilizados

únicamente en algunos microscopios para luz reflejada o cuando se utiliza la platina universal. En los microscopios modernos los objetivos están montados en un revólver que puede alojar 4 o 5 objetivos de diferente aumento y permite cambiar rápidamente entre uno y otro. Es considerado como un accesorio del tubo. Un mecanismo de clic asegura la posición al cambiar de objetivo. Cuando se pasa de un objetivo a otro de diferente aumento es deseable que la imagen permanezca en foco. En los microscopios modernos esto se logra diseñando la óptica de modo que la distancia desde el agujero en el revólver donde se monta el objetivo al punto de foco en el espécimen sea constante (= distancia parfocal; Leica, Zeiss: 45 mm; Nikon: 60 mm).

El revólver está constituido por una semiesfera que posee una serie de anillos en los cuales van atornillados los objetivos. Esta pieza gira alrededor de un eje que está colocado en la parte inferior del tubo. Puede ser de diversas formas y de igual manera, alojar un número variable de objetivos (dos, tres, cuatro o más).

El microscopio tiene dos sistemas de lentes. El primer sistema (el ***objetivo***) produce una imagen ampliada del objeto. El segundo sistema de lentes (el ***ocular***) aumenta adicionalmente la imagen producida por el objetivo y corrige algunos problemas ópticos.

***

La principal función del ***objetivo*** consiste en colectar la luz proveniente del espécimen y proyectar una imagen nítida, real, invertida y aumentada hacia el cuerpo del microscopio. Constituye un sistema óptico formado por una o varias lentes, que deben estar centradas y los ejes ópticos de cada una deben coincidir exactamente para formar el eje óptico del sistema. Sus lentes están hechas a partir de cristales (espatos, fluorita, entre otros) con un alto grado de calidad y funcionamiento. Muchos fabricantes elaboran objetivos que pueden ser intercambiados y empleados en microscopios de otras marcas comerciales.

Considerando el grado de corrección de las aberraciones, hay dos categorías, los ***objetivos acromáticos*** y los ***objetivos apocromáticos.*** En cada categoría se distinguen además dos grupos, los objetivos secos y los objetivos de inmersión [4-3]-

Los ***objetivos acromáticos*** presentan corrección cromática para la luz azul y roja, y corrección de esfericidad para el verde. Dan mejores resultados con filtro de luz de color verde y son ideales para microfotografía en blanco y negro. Si un objetivo no posee ninguna indicación se asume que es acromático.

Los ***objetivos semi-apocromáticos*** están elaborados con cristales de fluorita. Corrigen para el azul, el rojo y en cierto grado para el verde. La corrección de esfericidad es para dos colores, el verde y el azul. Dan buenos resultados con luz blanca y están mejor diseñados para la microfotografía en colores.

Los objetivos apocromáticos poseen el más alto nivel de corrección de aberraciones. Presentan corrección cromática para cuatro colores (azul oscuro, azul, rojo y verde); corrección de esfericidad para dos o tres colores. Son los mejores objetivos para microfotografía y video a color. Debido a su alto grado de corrección, estos objetivos poseen mayores aperturas numéricas que los acromáticos y las fluoritas. Esto puede ser un inconveniente puesto que el campo de observación se presenta un poco curvo.

Los tres tipos de objetivos proyectan imágenes con cierta distorsión que se manifiesta como curvaturas y al ser corregidos para este defecto se denominan plan-acromáticos, plan-fluoritas o plan-apocromáticos.

Los ***Objetivos secos*** y **los** ***objetivos de inmersión*** difieren entre sí por la naturaleza del medio interpuesto entre el cubreobjetos y la lente frontal del objetivo. En los objetivos secos el medio interpuesto es el aire cuyo índice de refracción ($\eta = 1$) es muy diferente del índice del vidrio del porta y cubre-objeto ($\eta = 1,5$). Por el contrario, en los objetivos denominados de inmersión el medio que separa al cubreobjetos de la lente frontal del objetivo es un líquido cuyo índice de refracción es lo más próximo al del vidrio.

Los objetivos de inmersión tienen la ventaja de disminuír o eliminar la refracción de la luz entre el aire y el objetivo, aumentando la luminosidad de la imagen, mientras que en los objetivos secos, ésta está disminuida. El empleo de la inmersión aumenta el ángulo de apertura del objetivo y permite mayor resolución gracias a la captura de una mayor cantidad de rayos luminosos refractados [7, 8] (ver figura 1.12 *infra*) y solo puede utilizarse con objetivos de mayor aumento.

La microscopia de luz ha experimentado recientemente cambios radicales en sus sistemas ópticos. El tubo que soporta tanto el revólver por un extremo, como el ocular por el otro, se confeccionaba con una determinada longitud y los

fabricantes elaboraban objetivos que funcionaban para esa longitud (***óptica de longitud finita***) que fue estandarizada a 160 mm y en algunos casos, p.ej. Leitz a 170 mm. En muchos modelos de microscopios modernos el tubo no es rectilíneo y los rayos de luz transmitidos desde el objetivo hacia el ocular son desviados por prismas, especialmente en los microscopios trinoculares para fotografía. Emplear objetivos diseñados para una determinada longitud de tubo en otro microscopio que no corresponda produce incremento en las aberraciones de esfericidad, ocasionado por una longitud de tubo diferente.

Los microscopios modernos poseen un ensamble complejo de lentes, espejos y prismas que transmiten la luz desde el objetivo al ocular y actualmente casi todos los fabricantes están elaborando microscopios que puedan aceptar objetivos diseñados para realizar una ***corrección infinita***. Tales objetivos proyectan una imagen al infinito la cual es captada por otra lente que se introduce en el tubo y que a su vez la proyecta al punto focal del ocular. Los objetivos con esta corrección poseen el símbolo infinito (∞) grabado en la parte externa. Los sistemas corregidos al infinito son significativos porque corrigen la aparición de imágenes fantasma que con frecuencia se observa en microscopios anteriores, no obstante estos nuevos modelos son de mayor tamaño [6] (Figura 1.9).

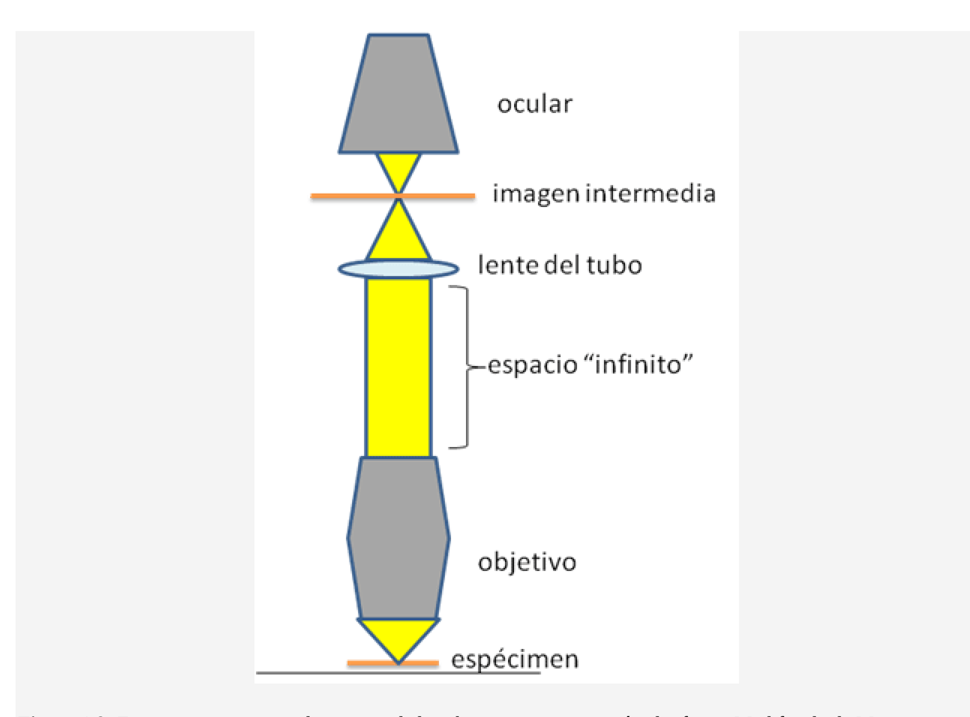


Figura 1.9: Esquema que muestra el principio de los objetivos con corrección al infinito. Modificado de Microscope objetives. Olympus Microscopy Resource Center [6].

Generalmente el objetivo es un tubo cilíndrico que contiene en su interior un revestimiento antirreflejos y las diversas lentes colocadas en serie y alineadas (Figura 1.10). En la parte externa posee grabadas las especificaciones y características.

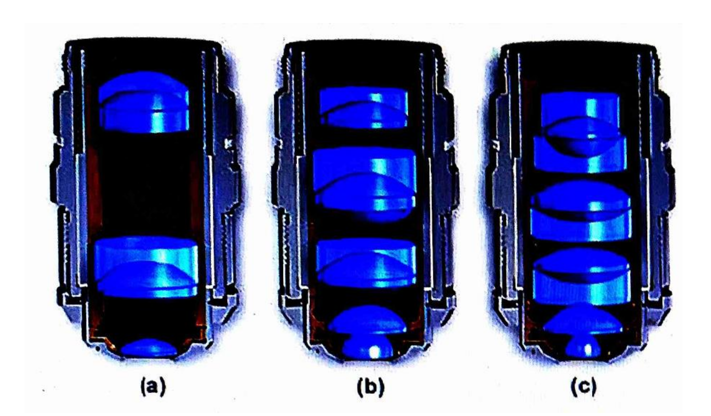


Figura 1.10:.-estructura interna de tres tipos de objetivos. (a) Objetivo acromático que contiene una lente frontal y dos pares internos, (b) objetivo semi-apocromático o de fluorita, con cuatro pares de lentes y (c) objetivo apocromático que contiene un triplete, dos pares, un menisco y una lente esférica frontal [3].

La identificación de las propiedades individuales de los objetivos se hace por la ***nomenclatura*** grabada en su exterior, que contiene todas las especificaciones necesarias para su uso apropiado. La información, generalmente en inglés, puede contener lo mostrado en la Figura 1.11, entre otras:



Figura 1.11: Nomenclatura del objetivo. Las propiedades ópticas especiales en este objetivo indican que puede emplearse en Interferencia de contraste diferencial (DIC *differential interference contrast*) y la H significa que puede emplearse en microscopios con platina caliente (*heating stage*) [3].

• Nombre del fabricante: Casa comercial

• Aumento linear: Con un intervalo que puede ir desde 0,5X hasta 200X

• Correcciones ópticas: Achro, Achromat (acromáticos); Fluar, Neofluar (semi- apocromáticos); Apo (apocromáticos); Plan, Plano (corrige curvatura de campo); ICS (*infinity corrected system*), UIS (*universal infinity system*); N, NPL (*normal field* o *view plan*); CF, CFI (*chrome-free, chrome free infinity*) y muchas otras especificaciones cuya nomenclatura depende del fabricante.

• Apertura numéric (AN o NA).

• Longitud del tubo: Longitud que separa al objetivo del ocular, usualmente en milímetros (160, 170, 220) o con el símbolo (∞) para objetivos con corrección infinita.

• Espesor del cubreobjetos a emplear: Ha sido estandarizada a 0,17mm pero hay diversos espesores lo cual produce aberraciones. Algunos objetivos poseen un collar de corrección en las lentes internas para realizar la corrección y se

denominan CR, Corr, w/corr, o pueden tener una escala graduada móvil para el ajuste.

• Distancia focal: Distancia entre el punto focal y la lente frontal del objetivo, expresada en milímetros.

• Propiedades ópticas especiales: En caso de objetivos que en ciertas condiciones tienen resultados óptimos (para luz polarizada, contraste de fase, entre otros).

• Rosca del objetivo: La mayoría de objetivos están estandarizados de acuerdo a la Royal Microscopy Society para garantizar una compatibilidad universal y se designan con las siglas RMS, sin embargo, algunos fabricantes tienen sus propias dimensiones. El diámetro general es de 20 mm, pero los objetivos Leica y Nikon son de rosca más amplia y sólo funcionan en sus microscopios. M25 y M32 designan roscas de 25 y 32 mm respectivamente.

• Medio de inmersión: Algunos objetivos ameritan el uso de medios de inmersión y para ello se emplea un código de colores o las abreviaciones Oil, Oel (aceite); HI (homogeneous immersion); W, Water, Wasser (agua) y Gly (glicerol).

• Código de colores: Algunos fabricantes marcan sus objetivos con anillos de colores para facilitar la identificación del aumento (ver Tabla 1-I).

Tabla 1-I

Códigos de color en los objetivos microscópicos.

Código de color de inmersión	Medio de inmersión
Negro	Aceite
Naranja	Glicerol
Blanco	Agua
Rojo	Especial o multiuso
Código de color de aumento	**Aumento**
Negro	1x, 2.5x
Marrón	2x, 2.5x
Rojo	4x, 5x
Amarillo	10x
Verde	16x, 20x
Azul turquesa	25x, 32x
Azul celeste	40x, 50x
Azul cobalto	60x, 63x
Blanco, crema	100x, 250x, 200x

Las propiedades más importantes de una ***lente objetivo*** son su aumento (o magnificación), su apertura numérica (AN) y el grado de corrección de las aberraciones, donde los dos últimos determinan la calidad de la imagen intermedia.

La ***magnificación*** M_o está indicada en el montaje del objetivo, por ejemplo 10X indica que la imagen primaria es aumentada 10 veces con respecto al original.

La ***apertura numérica*** (AN) de un objetivo es una medida de la cantidad de luz tomada por la lente del objetivo. La AN es proporcional al ángulo de apertura α del cono de rayos de luz emitidos desde un punto en el espécimen que entra al objetivo y al índice de refracción η del medio que separa el espécimen de la lente frontal del objetivo (por ej. 1,00 para aire,

1,33 para agua, ~1,56 para aceite de inmersión, y 1,515 para aceite de cedro): AN = η.sen α. (Figura 1.12). Al ver un espécimen con objetivos de apertura numérica mayor, aumenta el ancho del cono de rayos de luz que ingresa a la lente frontal del objetivo. El poder de resolución de un objetivo (su habilidad para visualizar los detalles finos del espécimen en la imagen intermedia) aumenta con su apertura numérica.

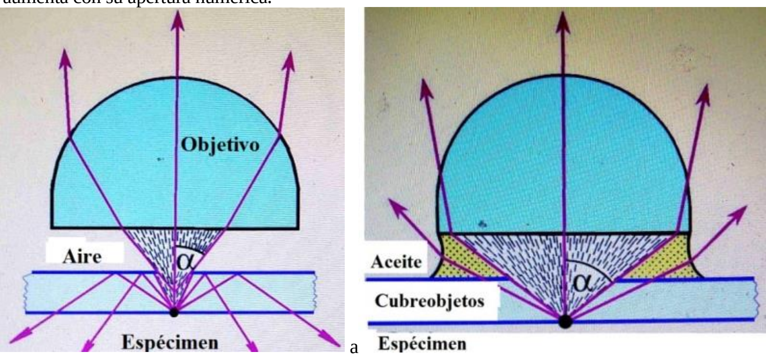


Figura 1.12: apertura numérica del objetivo. Izquierda: en aire, derecha: en aceite de inmersión [9].

Un fenómeno que puede ocurrir en las superficies interpuestas en la trayectoria del rayo de luz es el de la reflexión total (Figura 1.13). La luz que se origina en los puntos A y B sigue las trayectorias AO y BO, respectivamente, dentro del cristal. En el aire recorre las trayectorias OA' y OB', respectivamente. La luz que se origina en el punto C sigue la trayectoria CO dentro del cristal; después sigue la trayectoria OC', formando un ángulo de 90º con N. El ángulo crítico, i_c, es el ángulo N'OC. La luz que se origina en el punto D sigue la trayectoria DO dentro del cristal, en el punto O sufre la reflexión total interna y sigue la trayectoria OD' dentro del cristal. N'O.

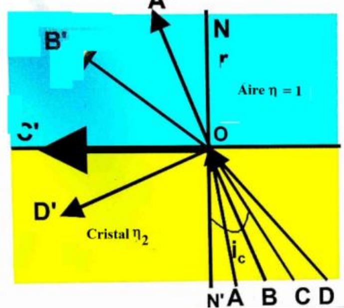


Figura 1.13: Ángulo crítico y reflexión total interna

La ***resolución*** es la menor distancia d a la que dos puntos cercanamente espaciados del espécimen son aún visualizados como dos entidades separadas en la imagen intermedia. El límite d de resolución depende sólo de la apertura numérica y de la longitud de onda λ de la luz utilizada: d = 0,5λ/AN. En consecuencia, para resolver los detalles más finos, el espécimen debe ser observado con un objetivo de elevado aumento y gran apertura numérica, bajo luz monocromática de longitud de onda corta.

La apertura numérica de un objetivo y enconsecuencia su resolución, puede ser incrementada llenando el espacio

entre el espécimen y la lente frontal del objetivo con un líquido de inmersión de índice de refracción adecuado (aceite de inmersión; η ~ 1,56, Figura 1.12 b). De este modo se minimiza la refracción de los rayos de luz en la interfaz con el cubreobjetos y un cono de rayos de luz más ancho entra al objetivo. Para este fin se utilizan objetivos de pequeña distancia focal y corta distancia de trabajo libre, los objetivos para inmersión en aceite. Mientras que los objetivos "secos" que operan en aire no alcanzan aperturas numéricas superiores a 0,95 (el límite teórico es AN = 1), con los objetivos de inmersión se alcanzan valores hasta 1,40, dependiendo del índice de refracción del liquido de inmersión apropiado (agua η = 1,333; glicerina η = 1,455; aceite de inmersión η = 1,515; ioduro de metileno η = 1,744). Las características específicas de un objetivo, como aumento, apertura numérica, longitud óptica de tubo, grado de corrección de la aberración, y espesor de cubreobjetos están grabadas en el exterior de la montura del objetivo (Figura 1.14, Tabla 1-II). Los objetivos diseñados para microscopía de polarización se construyen con sistemas de lentes libres de tensión y están marcados con la inscripción P, PO o Pol. En la Tabla 1-II se presentan también las distancias libres de trabajo (*free work distance* FWD, DLT) entre el espécimen y la lente frontal del objetivo, para objetivos seleccionados de los principales fabricantes.



Figura 1.14: ejemplo de lentes de dos marcas diferentes, izquierda objetivo Nikon CFI Acromat, aumento 20X, AN 0,40, longitud de tubo ∞, corregido para espesor de cubreobjetos standard de 0,17 mm, distancia libre de trabajo 3,9 mm. Derecha: ocular Leica Periplan con retículo, aumento 10X, número de campo 20, para uso con anteojos, con retículo. inmersión [9].

Tabla 1-II

Características de objetivos libres de tensiones,para uso en microscopios polarizantes, de las principales marcas. M: magnificación, AN: apertura numérica, DLT. distancia libre de trabajo, inmersión [9].

Fabricante	Designación	M	AN	DLT (mm)	Espesor del cubreobjetos
Leica	Hi Plan Pol	4	0.10	26.2	-
	Hi Plan Pol	10	0.22	7.8	-
	Hi Plan Pol	20	0.40	0.9	0.17
	Hi Plan Pol	40	0.65	0.31	0.17
	Hi Plan Pol	63	0.75	0.31	0.17
Nikon	CFI Achromat P	4	0.10	30	-
	CFI Achromat P	10	0.25	6.1	-
	CFI Achromat P	20	0.40	3	0.17
	CFI Achromat P	40	0.65	0.65	0.17
Zeiss	A-Plan	2.5	0.06	9.4	-
	A-Plan	5	0.12	9.9	-
	A-Plan	10	0.25	4.4	-
	A-Plan	20	0.45	0.51	0.17
	A-Plan	40	0.65	0.43	0.17
Olympus	PLN4xP	4	0.10	18.5	-
	ACHN10xP	10	0.25	6	-
	ACHN20xP	20	0.40	3	0.17
	ACHN40xP	40	0.65	0.45	0.17

El valor de este aumento está inscrito en la superficie del ocular y generalmente es de 10X, 12.5X, 15X, 20X o 25X. Otro valor indicado es el número de campo que **consiste en el diámetro en milímetros de la apertura fija del diafragma, la cual puede variar desde 18 mm hasta 26.5 mm**.

***

Sobre el ***objetivo*** está la ***ranura L*** **a** través del tubo del cuerpo del microscopio, Esta ranura sirve para introducir los ***compensadores*** o ***láminas auxiliares,*** cuyo propósito se verá después.

Sigue el prisma o polaroide ***analizador*** (que en algunos aparatos puede ser colocado encima del ocular), el cual generalmente no puede ser rotado[4], pero está colocado de forma que su plano de polarización está en ángulo recto con el del polarizador si éste está en la posición "0°". Cuando están en esta posición, se dice que los polaroides (o Nicoles) están "***cruzados***", y no permiten que llegue luz al ocular si el medio interpuesto es totalmente isotrópico, debido a que la luz que pasa por el polarizador es totalmente extinguida por el analizador. El analizador puede ser retirado del haz de luz, cuando no se lo necesita.

Sobre el analizador, en muchos microscopios se puede insertar la ***Lente de Bertrand,*** para enfocar las figuras de interferencia. Para otras observaciones en que no es requerida, esta lente puede ser retirada del haz. Los microscopios que no tienen esta lente pueden ser provistos de otra llamada ***lente de Becke,*** que se puede ajustar sobre el ocular.

***

El ***ocular*** (del latín *oculus*: ojo) está formado por lentes que generalmente son separadas por un diafragma, montadas en las extremidades de un cilindro que va introducido en la parte superior del tubo. El ocular sirve para observar

[4] En algunos equipos puede ser rotado y el ángulo de rotación leído en una escala.

la imagen real e invertida que produce el objetivo, ejerciendo dos funciones: aumenta la imagen y la transforma en una imagen virtual, derecha con respecto a la imagen del objetivo, pero aun invertida, con respecto al objeto. Posteriormente el ojo endereza la imagen; y aplana y aclara el campo óptico o plano circular en el que aparece el objeto.

Los oculares modernos consisten de dos componentes multilente, la lente superior u ocular es la que produce el aumento de la imagen real del objetivo, y la inferior colectora o de campo, que corrige las aberraciones ópticas del ocular mismo y elimina las aberraciones residuales de la imagen intermedia. Un diafragma fijo interior, ubicado en el plano focal del ocular, entre la lente ocular y la colectora, está en foco con la imagen intermedia y define el campo de visión circular (Figura 1.15).

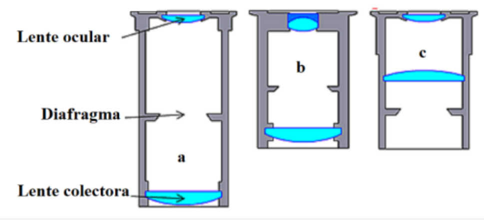


Figura 1.15: Modelos de oculares. (a) Ocular de Huygens, (b) ocular compensador y (c) ocular de Ramsden. Los oculares negativos (a y b) poseen el diafragma entre las dos lentes (colectora y ocular) y los oculares positivos poseen el diafragma por debajo de las lentes (c). Reformado de [10].

Los oculares se clasifican en:

• ***Oculares de Huygens:*** Empleados con los objetivos acromáticos y formados por dos lentes plano-convexas cuya convexidad está dirigida hacia el objetivo y el diafragma se ubica entre ambas. También denominado ocular negativo porque la imagen se forma entre las dos lentes. Muy común en modelos de microscopios antiguos (Figura 1.15 a).

• ***Oculares de Ramsden*****:** Conocido como ocular positivo, formado por varias lentes unidas entre sí y colocadas por encima del diafragma. Generalmente corrigen aberraciones y funcionan de manera óptima con los objetivos corregidos al infinito (Figura 1.15 c).

• ***Oculares compensadores*****:** Son oculares que corrigen la diferencia de aumento para los diversos colores (diferencia cromática de aumento) que se aprecia en los objetivos apocromáticos. No tiene buen rendimiento con objetivos acromáticos secos.

• ***Oculares de proyección***: Posee una lente que permite la proyección de la imagen en una pantalla colocada a cierta distancia del ocular, ideal para dibujar o para exhibición.

• ***Oculares aplanéticos*****:** Tienen la propiedad de formar un campo perfectamente plano y el poder de resolución es igual tanto en el centro como en la periferia del campo óptico.

• ***Oculares periplanáticos:*** Aplanan la curvatura de campo que se produce con objetivos de mayor aumento. Son semejantes a los oculares de tipo Huygens pero con una doble lente ocular.

Uno de los diseños de oculares más avanzados es el ***ocular Periplan*** (Figura 1.16) que contiene siete lentes que corrigen las aberraciones cromáticas y la curvatura de campo. Su empleo óptimo es en combinación con objetivos de gran poder de aumento.

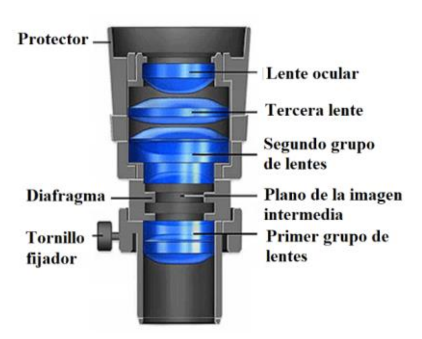


Figura 1.16: Diagrama de la constitución del ocular Periplan. Es un ocular negativo. Los oculares Periplan contienen siete lentes, dos cementadas en un doblete, tres en un triplete más dos lentes individuales.Modificado de [11].

Para microscopía de polarización se utiliza un objetivo con un retículo (que a veces incluye además un disco micrométrico) montado en el diafragma fijo, que suministra las direcciones de referencia "N-S" y "E-O" para las direcciones de vibración y sirve además para la medición de ángulos.

Para indicar inequívocamente la posición de los hilos del retículo en el ocular, las direcciones de vibración de la luz polarizada y los ejes del microscopio, que son las principales direcciones de referencia, se usan los cuatro puntos cardinales y las direcciones intermedias entre ellos. Para un montaje estándar del microscopio, "N-S" significa paralelo al hilo vertical del retículo del ocular, "E-O" significa paralelo al hilo horizontal del retículo. Las direcciones diagonales son referidas como "NO-SE" y "NE-SO".

Para realizar mediciones o conteos pueden colocarse en el plano del diafragma discos grabados con un micrómetro o grilla. Ajustando la altura de la lente ocular, el diafragma y el retículo son llevados a foco junto con la imagen intermedia. Las propiedades específicas de los oculares están grabadas en la montura (Fig. 1.14, Tabla 1-I1I).

En los microscopios antiguos, el tubo tenía una longitud específica (Nikon, Olympus, Zeiss: 160 mm; Leitz: 170 mm), de forma que los objetivos proyectan la imagen real en un plano definido. En los microscopios modernos el largo del tubo puede variar por que se utilizan objetivos corregidos al infinito. En estos sistemas el largo del tubo, referido como longitud focal de referencia, varía entre 165 mm (Zeiss) y 200 mm (Leica, Nikon). El ocular se inserta en el extremo superior del tubo. Dos pequeñas ranuras en el borde del tubo aseguran que el ocular quede fijo, con el retículo exactamente orientado "N-S" y "E-O" o diagonalmente, a 45º de estas direcciones. Para adecuarse a diferentes vistas, el retículo puede ser enfocado regulando la altura de la lente ocular.

Se denomina ***campo del microscopio*** al círculo visible que se observa en el ocular. También se puede definirlo como la porción del plano visible observado a través de las lentes. Si el aumento es mayor, el campo disminuye, lo cual quiere decir que el campo es inversamente proporcional al aumento del microscopio. La forma del campo está determinada por el diafragma fijo del ocular, que generalmente es de forma circular, no obstante, el campo puede ser cuadrado y esta forma es muy útil cuando se requiere reconstruir la totalidad del campo de observación de la preparación, lo cual se dificulta con un campo circular clásico al quedar zonas superpuestas.

El ocular produce un aumento adicional a la imagen proporcionada por el objetivo. El valor de este aumento está inscrito en la superficie del ocular y generalmente es de 10X, 12,5X, 15X, 20X o 25X. Otro valor es el número de campo que consiste en el diámetro en milímetros de la apertura fija del diafragma, la cual puede variar desde 18 mm hasta 26,5 mm.

Los oculares modernos poseen otro tipo de inscripciones que indican sus características: UW: *ultra wide*, en oculares que poseen un campo visual muy amplio. H: para un alto punto focal del observador que usa lentes durante la observación microscópica, K, C, comp: para oculares compensadores, Plan-comp: objetivos que corrigen curvatura de campo y dan campos planos.

Otra de las aplicaciones del ocular consiste en la cuantificación o medición de estructuras del espécimen en estudio. En ciertos casos es relevante conocer el número, tamaño o dimensiones de las partículas y estructuras observadas.

Usualmente se coloca en el plano de la apertura fija del diafragma una pieza circular de vidrio con una escala o gradilla (*vide infra*), la cual aparece enfocada y superpuesta a la imagen del espécimen al encontrarse en el plano de formación de la misma. Los oculares para la medición poseen un mecanismo de enfoque mediante rotación. Se debe calibrar la escala de medición del ocular con cada objetivo que se use (*vide infra*). En la actualidad se puede emplear algún software de computación para realizar mediciones sobre las imágenes digitales y obtener datos muy precisos, no obstante, el método más económico y de uso más generalizado es la medición con los oculares.

En ocasiones se coloca en el diafragma del ocular una estructura filamentosa (alambre, pestaña, cerda) denominada señalador, con la finalidad de indicar de manera específica alguna estructura en particular en el campo de observación. El señalador se aprecia como una línea oscura que parte del borde del campo hacia el centro del mismo.

Muchos oculares modernos poseen una copa de goma cuya finalidad es, por una parte colocar los ojos a la distancia correcta de observación y por otra, impedir la formación de reflejos luminosos que dificulten la visualización. Algunos microscopios binoculares poseen un mecanismo de enfoque del ocular que ajusta las dioptrías en caso que el observador posea una disminución de su agudeza visual. El ajuste se realiza por separado tanto para el ojo derecho como para el izquierdo; de igual manera se ajustan a la distancia interpupilar del observador (usualmente entre 55 y 75 mm).

La **Tabla 1-III** muestrav las características de algunos objetivos.

Tabla 1-III

Características de oculares libres de tensiones,para uso en microscopios polarizantes, de las principales marcas [9].

Fabricante	Designación	Aumento M_L	Número de campo / mm
Leica	Periplan	10	20
	Periplan con retículo	10	20
Nikon	CFI	10	22
	CFI CM con retículo micrométrico	10	22
Zeiss	W-PL, enfocable	10	23
Olympus	WHN10x	10	22´
	WHN10x-H enfocable	10	22

Los modelos de microscopios más simples poseen un solo ocular (monooculares), sin embargo, hay microscopios binoculares y algunos modelos más modernos son trinoculares, especiales para la microfotografía. Los binoculares tienen los objetivos dispuestos con una inclinación de 45º para realizar la observación cómodamente.

La resolución óptima se obtiene cuando el aumento total del microscopio (dado por el producto de las magnificaciones del objetivo y el ocular = $M_O.M_L$), es el resultado de multiplicar la apertura numérica por un valor entre 500 y 1000:

$$M = M_O.M_L = 500.AN \text{ a } 1000.AN \quad (J.1)$$

Si el aumento total está debajo de este intervalo, las estructuras más finas de la imagen intermedia permanecen invisibles. Si es mayor, la imagen intermedia es magnificada sin ninguna mejora en la resolución (magnificación vacía).

PORTAOBJESTOS Y CUBREOBJETOS.

Como en la mayoría de las aplicaciones del microscopio óptico, las muestras se colocan sobre un portaobjetos y se cubren con un cubreobjetos.

Un ***portaobjetos*** común es una lámina de vidrio, vidrio borosilicato, plástico, y en caso de requerirse transparencia al ultravioleta, de cuarzo, rectangular, incoloro, transparente (Figura 1.17), utilizada para soportar muestras y objetos con el fin de observarlas bajo el microscopio. Las dimensiones típicas de un portaobjetos son de 75 mm x 25 mm, sin embargo, pueden variar dependiendo del tipo de objeto o muestra. Los portaobjetos suelen venir en cajas de 50,

72 o 100, listos para uso y se pueden utilizar tras un ajuste gradual a la temperatura ambiente en el envase cerrado sin más pasos de preparación.

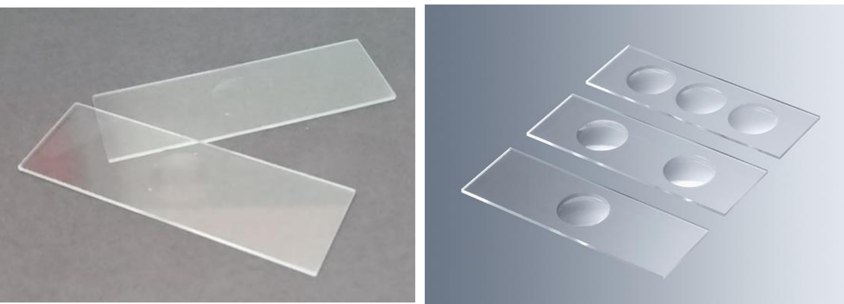


Figura 1.17 izquierda; dos portaobjetos comunes. Derecha: portaobjetos excavados Marienfeld.

Los portaobjetos y cubreobjetos son de un único uso. La reutilización y/o el tratamiento inadecuado de la superficie pueden dar lugar a resultados falsos, modificación de las texturas, orientación de las mesofases, inversión o desestabilización de emulsiones, etc. Pero a veces es necesario tratarlos para obtener cierta información (Ver más adelante).

Para reducir el riesgo de lesiones provocadas por los bordes afilados del vidrio, se recomienda que se protejan las manos con guantes adecuados y se usen portaobjetos con bordes esmerilados.

Los campos de etiquetado de los portaobjetos sirven para identificar claramente los preparados y se deben etiquetar con marcadotres adecuados resistentes a los disolventes o de diamante.

Un caso particular son los portaobjetos excavados (Figura 1.17). Tienen unas o varias cavidades para las muestras, excavadas de forma de sección de esfera. esmeriladas y pulidas esmeradamente a elevado brillo. Así las superficies resultan claras y sin estrías. Dimensiones: la lámina aproximadamente 76 x 26 mm, espesor: ~ 1,2 - 1,5 mm; las cavidades tienen diámetro de ~ 15 - 18 mm y profundidad de ~ 0,6 - 0,8 mm. Se suelen comercializar en cajas de 50 piezas.

En primer lugar, se coloca la muestra sobre el portaobjetos y a continuación se recubre con el cubreobjetos. Esta disposición permite que el espesor de la muestra debajo del cubreobjetos sea uniforme. De esta forma se facilita el enfoque de la muestra.

Un ***cubreobjeto*s** es una fina lámina hecha de un material transparente. Están hechos de vidrio, por ejemplo vidrio de borosilicato, de plástico, de cuarzo cuando hace falta transparencia al ultravioleta, como para microscopía fluorescente. Algunos cubreobjetos pueden tener una retícula grabada. Las dimensiones de los cubreobjetos cubren una amplia variedad de anchos, largos y espesores. Usualmente poseen un tamaño que encaja bien dentro de los límites del portaobjetos, que normalmente miden 25 x 75 mm. Los cubreobjetos cuadrados y los redondos miden usualmente 20 mm de ancho o menos. Hay cubreobjetos rectangulares que miden como máximo hasta 24x60 mm. Están en varios espesores estándar, identificados por números: N° 0 con espesor de 0,085 a 0,13 mm, N° 1:_ 0,13 a 0,16 mm, N° 1,5: 0,16 a 0,19 mm y N° 2 de 0,19 a 0,23 mm de espesor., El espesor del cubreobjetos es muy importante para la microscopía de alta resolución. El standard para cristalografía es de 0,17 mm. El uso de cubreobjetos que se desvíen de este espesor resultará en aberración esférica y en una reducción tanto de resolución como de intensidad de imagen. Los objetivos especializados pueden llegar a estar diseñados para su uso sin un cubreobjetos o pueden llegar a tener collares de corrección que permitan acomodar para espesores alternativos de cubreobjetos.

Se coloca sobre un objeto que va a ser observado bajo microscopio, el cual se suele encontrar sobre un portaobjetos.

Los cubreobjetos vienen en cajitas de plástico (Figura 1.18)



Figura 1.18: Cubreobjetos cuadrados y su cajita.

Portaobjetos y cubreobjetos deben almacenarse en su envase original, en un ambiente seco y a temperatura ambiente constante, preferiblemente protegidos de la luz y de las fuentes de calor. Los posibles cambios de temperatura deben ser paulatinos. Las vibraciones fuertes durante el transporte pueden provocar la rotura del vidrio y deben evitarse.

El uso del portaobjetos y al cubreobjetos también protege la muestra de una posible contaminación. También se impide dañar el objetivo si por error se lo acerca demasiado a la muestra.

En algunos casos es posible sellar el contacto entre el cubreobjetos y el portaobjetos. Esto se utiliza para guardar la muestra y permitir su observación de nuevo en un punto futuro. También para evitar la evaporación cuando se examinan muestras de mesofases por encima de los 100 °C, en cuyo caso se las puede poner en capilares sellados o en portaobjetos excavados sellando el cubreobjetos encima. Hay disponible un buen número de selladores, incluyendo comerciales, preparaciones de laboratorio, o incluso esmalte para las uñas transparente, dependiendo de la muestra y las condiciones de trabajo.

Cuando la muestra está preparada en el portaobjetos, éste se coloca en la platina de modo que la luz del foco ilumine la muestra, y ésta se enfoca usando los tornillos macrométrico y micrométrico.

Las ***cámaras de recuento*** de Neubauer se utilizan para contar células u otras partículas (p.ej. leucocitos y eritrocitos en la sangre, bacterias en medio líquido, partículas coloidales en suspensión).

Las cámaras de recuento están hechas de vidrio. Se trata de un portaobjetos que tiene dos zonas ligeramente deprimidas en cuyo fondo se ha marcado una cuadrícula de dimensiones conocidas. El fondo de la cámara de recuento y la superficie (verfigura 1.19) están pulidos. La cámara tiene dos zonas con retículo, lo que permite hacer dos recuentos simultáneamente. Cada retículo consta de un cuadrado primario que contiene nueve cuadrados secundarios. El cuadrado secundario central, que es el usado en el recuento de hematíes, contiene 25 cuadrados medianos, cada uno de ellos dividido a su vez en 16 cuadraditos pequeños. El retículo tiene una tolerancia menor de 2 µm. el cuadrado secundario central tiene 1 mm de lado y la distancia entre él y el cubreobjetos es de 0,1 mm, por lo que el volumen sobre ese cuadrado es de 0,1 mm^3.

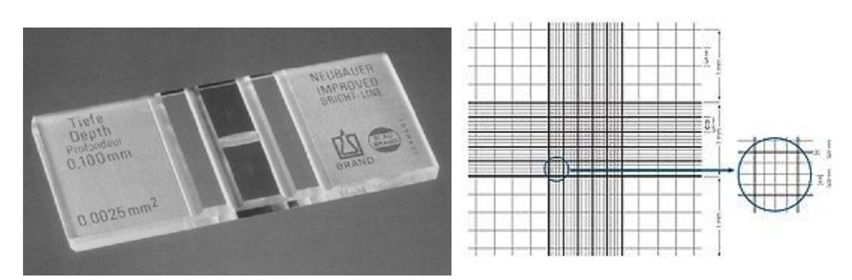


Figura 1.19: Cámara y retículo de Neubauer

Esta cámara está adaptada al microscopio de campo claro o al de contraste de fases. Se cubre la cámara con un cubreobjetos que se adhiere por simple tensión superficial una vez que se haya añadido la muestra líquida.

Luego se introduce por capilaridad entre la cámara y el cubreobjetos el líquido con las células o partículas a contar, generalmente tras una dilución previa, a fin de proveer suficiente separación de las partículas como para contarlas individualmente. Se observa la retícula al microscopio con el aumento adecuado y se cuentan las partículas.

A partir del número de células o partículas contadas, conociendo el volumen de líquido que admite el campo de la retícula, se calcula la concentración de células en la muestra líquida aplicada.

La cámara puede ser reutilizada luego de una limpieza cuidadosa. Hay que evitar daños mecánicos y choques de temperatura. Limpiar la cámara con el mayor esmero y cuidado para evitar daños. No utilizar productos de limpieza ácidos ni alcalinos fuertes o solventes.

El cubreobjetos empleado debe ser algo más grueso que los habituales. Se coloca de forma que apoye sobre las dos bandas laterales de la porción central de la cámara. De esta manera, queda fijado un espacio entre la banda central y el cubreobjetos en el que se deposita la muestra, cuyo espesor es de 0,1 mm.

Como ilustración de su uso, es útil la rutina para recuento de glóbulos blancos y rojos. Se usan pipetas de dilución previa de la sangre (Figura 1.20). Son pipetas especiales de vidrio que constan de un largo tubo capilar graduado y de una dilatación en forma de ampolla o bulbo. El tubo capilar termina en punta en uno de sus extremos, y se continúa con el bulbo, en el otro extremo. El capilar está dividido en 10 partes iguales, y en su superficie están especialmente bien marcadas la 5ª división (con un 0,5) y la 10ª (con un 1). El bulbo contiene una perla de vidrio para facilitar la mezcla de la sangre con el líquido de dilución, y acaba en un tubo capilar corto. La perla de vidrio es roja en las pipetas empleadas para el recuento de hematíes, y blanca en las usadas para el recuento de leucocitos. Además, en las pipetas para hematíes la capacidad del bulbo es 100 veces superior a la del tubo capilar largo, por lo que en el tubo capilar corto hay una marca de 101 que sirve de aforo. En las pipetas para leucocitos la capacidad del bulbo es 10 veces mayor que la del tubo capilar largo, por lo que en el tubo capilar corto hay una marca de 11.

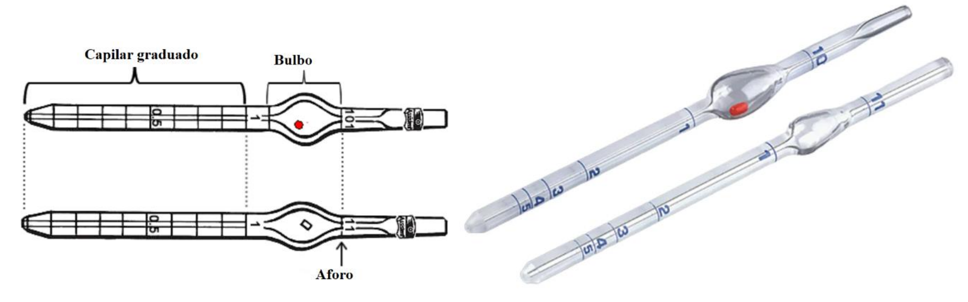


Figura 1.20: Pipetas de Thoma para dilución de sangre, arriba para recuento de hematíes, abajo para recuento

de leucocitos.

Previo colocar el cubreobjetos sobre el retículo de la cámara, se coloca la muestra.
Para ver el procedimiento, se muestravla secuencia en recuento de hematíes en sangre.

Con la pipeta de Thoma se aspira la sangre hasta la señal de 0,5 o 1. Se limpia el exterior de la pipeta con una gasa, con cuidado de que no descienda el volumen de sangre, y se aspira el líquido diluyente hasta la señal 101 (u 11 si se recuentan leucocitos).

Se sesconecta el tubo de goma de aspiración de la pipeta y se mueve suavemente el contenido de forma horizontal, para que se mezcle la sangre con el líquido de dilución durante 2 a 3 minutos.

Se desechan las tres primeras gotas que se vierten con la pipeta y la siguiente gota se coloca entre la cámara y el cubreobjetos por uno de los bordes de la cámara, dejándola que penetre por capilaridad. Tratar de que no rebose la muestra, ni se formen burbujas. Como hay dos retículos, de infiltra una gota de preparación en el borde externo de cada retículo. Luego se deja reposar durante unos minutos, para que las células tengan tiempo de sedimentar. La cámara está entonces preparada para el estudio al microscopio.

Para hacer el recuento hay que contar los hematíes presentes en 80 cuadros pequeños del cuadrado central del retículo. Otra opción es contar los cuadrados pequeños contenidos en los cuatro cuadrados medianos de las esquinas y el mediano del centro, contenidos, a su vez, en el cuadrado secundario central (V, Figura 1.21). Para evitar contar repetidamente los mismos hematíes, se cuentan los que están contenidos dentro del cuadrado y los que están en contacto con sus líneas de demarcación superior o derecha. También se aconseja hacer el conteo en zig-zag (V. Figura 1.21).

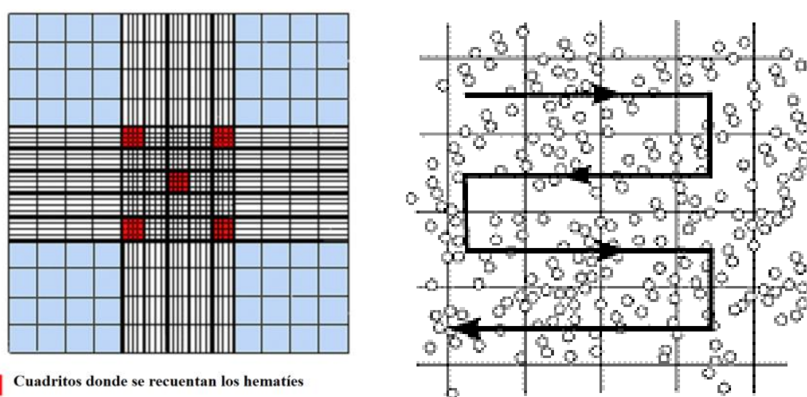


Figura 1.21; izquierda: cuadritos medianos recomendados para el recuente. Derecha; cuento dehematíes en zigzag.

El número total de hematíes contados en los 5 cuadrados seleccionados es N. como el cuadrado grande central tiene 25 cuadrados medianos, debe multiplicarse N por 5. La lomgitud de cada lado del cuadrado central es de 1 mm. Como el espacio entre el cuadrado y el cubreobjetos es de 0,1 mm, el volumen es de 0,1 mm^3, por lo que el resultado anterior debe ser multiplicado por 10 para tener el número de hematíes por un mm^3. Y luego debe ser muktiplicado por la dilución inicial de la muestra (si fue 1 en 100, se multiplica 100), y se tiene el resultado final.

Número de partículas por mm^3 = Nx5x10xDilución previa. (1.2)

Es decir:

Número de partículas/ μL = (número total de paríticulas contadas).(volumen donde se recontó en mm^3).(factor de dilución previa) (1.3)

Para la limpieza de la cámara de recuento tras su uso, debe ser aclarada con agua tibia y posteriormente debe secarse con un paño suave y limpio dejándola al aire.

AJUSTES DEL MICROSCOPIO

Para un buen uso del microscopio se deben realizar algunos ajustes, algunos de lo cuales deben controlarse periódicamente.

Iluminación Köhler

La iluminación es una variable crítica al poner en funcionamiento el microscopio. Con frecuencia el uso incorrecto de la iluminación, aún en equipos sofisticados, conduce a la obtención de imágenes defectuosas. El espécimen debe ser iluminado mediante una fuente de luz artificial, la cual puede producir artefactos en la imagen que se observa.

En 1893, August Köhler propuso un método de iluminación para optimizar la observación microscópica y la microfotografía, que permite aprovechar al máximo las capacidades de las lentes (objetivos) iluminando la muestra en estudio con un campo de luz uniforme cuyo diámetro sea igual al del área de captura del objetivo. Los microscopios modernos están diseñados para aplicar la iluminación Köhler y los requerimientos son (Figuras 1.22 y 1.23):

• Condensador que sube y baja para enfocar el cono de luz.

• Bombilla con lente colectora.

• Dos diafragmas, un diafragma de campo situado a nivel de la lámpara y un diafragma de apertura, colocado debajo del condensador.

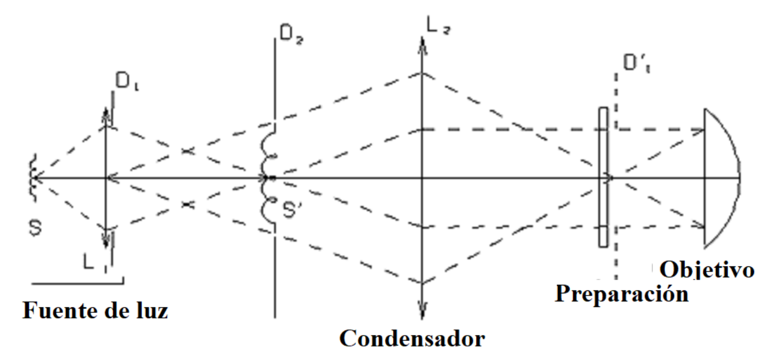


Figura 1.22: Iluminación Köhler. Se debe iluminar el espécimen siguiendo el esquema. La lámpara posee una fuente (S) cuya luz es captada por la lente colectora L_1 y regulada por el diafragma de campo D_1. La imagen S' de la lámpara es proyectada al plano del segundo diafragma D_2. Este primer paso se realiza con D_1 completamente abierto. La altura del condensador L_2 se regula de manera que su punto focal esté en el plano D_2. La imagen del diafragma de campo D_1 es proyectada en el plano de la preparación por el condensador [3].

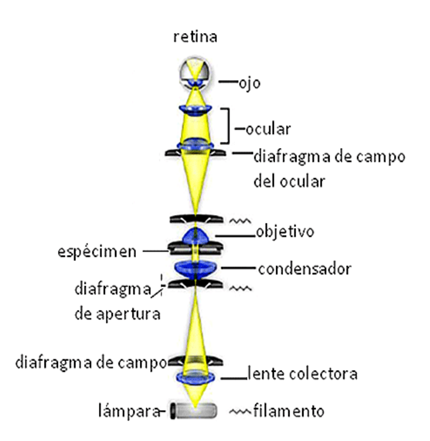


Figura 1.23: Trayectoria de la luz en la iluminación Köhler [3].

El condensador se desplaza verticalmente hasta obtener una imagen nítida del diafragma de campo. La iluminación ideal se consigue cuando el condensador se encuentra lo más cerca de la preparación. El diafragma de campo regula el diámetro de la apertura de la iluminación y al cerrarlo se incrementan los contrastes. Una vez ajustada la iluminación Köhler no se debe regular la intensidad de la luz o el brillo bajando el condensador o cerrando la apertura de diafragma-iris, por el contrario, se regula la intensidad de la lámpara mediante un ajuste de voltaje.

Centrado del microscopio

Para una óptima configuración del microscopio, es necesario que la platina giratoria y todos los componentes ópticos (fuente de luz, colector, condensador, objetivo, ocular) estén alineados en un eje central común que coincida con la dirección de los rayos verticales de luz en el microscopio. Todos los componentes deben centrarse al eje de la platina giratoria. El centrado se realiza primero con los objetivos.

Los ***hilos del retículo*** deben estar orientados en forma precisa N-S y E-O. Para ello el tubo tiene dos ranuras en las cuales entra una saliente de la montura del ocular. Esto permite fijar el ocular en la posición estándar N-S – E-O o, si es necesario, en una orientación diagonal a 45˚ **.**

Centrado de los objetivos El centro del campo de visión que corresponde con el eje de la lente del objetivo debe estar alineado con el eje de la platina giratoria. Para probar esto debe enfocarse en la muestra y elegir una pequeña partícula u objeto (P) en la muestra que deberá desplazarse hasta el centro del campo (Fig. 1.24 a).

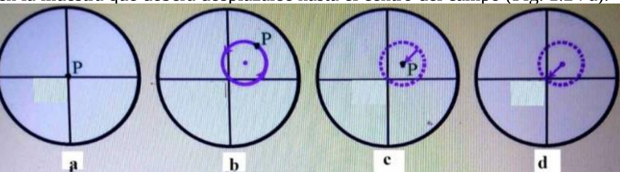


Figura 1.24: procedimiento de c entrado del objetivo. (a) posicionado de la partícula P en el cruce de los hilos, (b) rotación 360° de la platina, el círculo es la trayectoria de P si el retículo no está centrado, (c) centrado desplazando P (en la posición más alejada del centro de la cruz) al centro de la trayectoria, (d) Centrado desplazando el

centro de la trayectoria al centro del retículo [9].

Al rotar la platina del microscopio puede ocurrir una de las siguientes situaciones:
(a) La partícula p permanece estacionaria en su posición central, indicando que el objetivo está centrado con precisión.
(b) La partícula se mueve realizando una trayectoria circular descentrada (Figura.1.24,b), indicando que el objetivo no está centrado. El eje de rotación de la imagen debe ser desplazado hasta el centro del retículo. Esto se logra girando los tornillos de centrado ubicados en la montura del objetivo o en el revólver utilizando las herramientas provistas con el microscopio. Los microscopios antiguos tenían anillos de centrado en los objetivos (y por lo tanto no se necesitaban herramientas especiales). Los objetivos están centrados si el centro de rotación de la trayectoria circular de una partícula coincide con el centro del retículo. Una forma alternativa de lograr esto es rotar la platina de modo tal que la partícula observada esté en la posición más distante del centro del retículo. Mediante los tornillos de centrado se lleva la partícula hasta la mitad de la distancia al centro del retículo (Fig. 1.24 c). Para verificar que el objetivo está centrado con precisión la partícula es desplazada nuevamente hasta el centro del retículo moviendo el portaobjetos con la muestra (Fig. 1.24 d). Si al girar la platina, la partícula permanece en el centro el objetivo se encuentra centrado. Si esto no es así, se repite el procedimiento de centrado. Todos los objetivos del revólver deben ser centrados siguiendo el mismo procedimiento. Una vez que un objetivo de alto aumento está centrado con precisión es más fácil centrar los objetivos de menor aumento. Para ello, un pequeño objeto o grano P es ubicado en el centro del retículo usando el objetivo de alto aumento. A continuación, el objetivo es reemplazado por el mal centrado y la partícula desplazada hasta el centro del retículo usando los tornillos de centrado. En microscopios con revólver, es importante asegurarse que el mismo se encuentre correctamente posicionado en el tubo y que esté fijado en el clic correspondiente, o nunca se logrará un correcto centrado. En algunas marcas de microscopios (por ej. Olympus) es la platina la que debe ser centrada. En este caso, ésta es centrada en un único objetivo fijo y debe ser alineada primero con este objetivo particular antes que los otros objetivos sean centrados. Cualquier intento de centrar los objetivos con una platina descentrada resultará en un grave desajuste óptico. Esto se aplica para todos los microscopios: para evitar el descentrado de los objetivos, éstos no deben tocarse cuando se cambia el aumento**. *Utilice siempre el anillo moleteado del revólver.***

A continuación se procede a centrar el condensador.

Centrado del condensador. Luego de enfocar la muestra, se cierra el diafragma de campo, se inserta la lente frontal del condensador y se enfoca el diafragma de campo en el plano de la imagen ajustando la altura del condensador (Fig. 1.25, a→b).

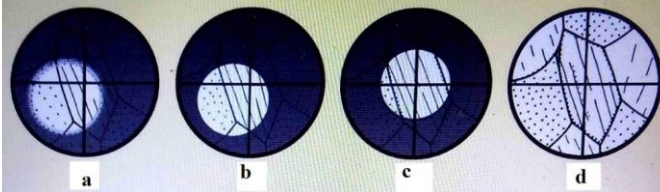


Figura 1.25: centrado del condensador. (a y b): condensador descentrados, (c) condensador centrado, (d): abrir el diafragma sólo lo necesario para enfocar la muestra a examinar [9].

Pueden encontrarse las siguientes situaciones:
a) La imagen del centro del diafragma de campo coincide con el centro del retículo, *i.e.* con el centro del campo de visión, indicando que el condensador está perfectamente centrado (Fig. 1.25, c).
b) La imagen del diafragma de campo está descentrada en relación al centro del retículo. En este caso la imagen del diafragma debe ser centrada utilizando los tornillos de centrado del condensador (Fig. 1.25, b→c). Finalmente, para evitar el resplandor, el diafragma de campo debe abrirse sólo ligeramente más allá del borde del campo de visión (Fig. 1.25 d).
Luego debe centrarse la fuente de luz.

Centrado de la fuente de luz En los microscopios modernos la fuente de luz y el colector están normalmente integrados en la base del microscopio y por ello no necesitan ser centrados. Algunos modelos de microscopios poseen tornillos de centrado para la fuente luminosa que permiten centrar la lámpara. Luego que el condensador ha sido centrado la posición de la lámpara debe ajustarse hasta lograr la más uniforme e intensa iluminación. Para una iluminación de Köhler precisa, el colector debe ser ajustado de manera tal que la imagen del filamento de la lámpara se forme en el plano del diafragma de apertura del condensador. Esta imagen del filamento puede hacerse visible colocando papel de dibujo en el diafragma de apertura. Una imagen adicional del filamento se forma en el plano focal superior del objetivo y puede observarse más fácilmente en modo de observación conoscópico. Para que la imagen del filamento pueda ser observada debe removerse el filtro de vidrio esmerilado del camino de la luz.

A continuación se ajustan los oculares.

Ajuste de los oculares. Si el microscopio está equipado con tubo binocular, los oculares deberán ajustarse individualmente de forma de obtener imágenes en foco para ambos ojos incluso después de haber cambiado entre diferentes objetivos. Además los oculares deberán ajustarse para una correcta distancia interpupilar (distancia entre los centros de las pupilas).

Los oculares para microscopios corregidos al infinito se ajustan del siguiente modo (el ocular con retículo debe colocarse en el tubo de la derecha del binocular): entonces se mira a través de los oculares con el ojo izquierdo cerrado. El retículo del ocular derecho es observado con el ojo derecho y enfocado con el anillo de ajuste de dioptrías de este ocular. A continuación la imagen del objeto debe ser enfocada cuidadosamente con el micrométrico. A continuación se cierra el ojo derecho y se observa la imagen del objeto con el ojo izquierdo a través del ocular izquierdo, sin cambiar la altura de la platina. Si la imagen no aparece en foco ajústese el enfoque utilizando el anillo de dioptrías del ocular izquierdo. Al enfocar la imagen del objeto es importante que ambos ojos estén relajados y enfocados al infinito.

Entonces se ajustan los polarizadores inferior y superior (analixzador).

Ajuste del Polarizador

El polarizador está ubicado debajo del condensador. Puede ser desplazado del camino de los rayos y además en muchos microscopios puede ser rotado según el eje vertical. El filtro polarizador utilizado en los microscopios modernos está compuesto de una película de polivinilo estirado (polaroide) que transmite ondas polarizadas que vibran en una única dirección (polarización plana). Cuando las ondas polarizadas atraviesan la muestra pueden sufrir diversas modificaciones (refracción, absorción, birrefringencia, etc.). Para detectar y cuantificar estas modificaciones, el plano de polarización debe corresponder con una dirección de referencia fácilmente identificable en el campo de visión. En los microscopios modernos la dirección de referencia para el polarizador es E-O, paralela al hilo horizontal del retículo. Existen, sin embargo, microscopios en que la orientación de los polarizadores es diferente (polarizador inferior N-S, analizador E-O). Algunos fenómenos óptico-microscópicos específicos se relacionan directamente con la orientación del polarizador (tales como pleocroísmo y cambio de relieve, en los que la dirección de vibración del polarizador es la dirección de referencia en el campo de visión), mientras que para otras observaciones las posiciones alternativas del polarizador no son críticas. Por ello, además de asegurarse que los polarizadores están alineados, el operador debe conocer la orientación general de los polarizadores antes de comenzar a trabajar. Una verificación de rutina puede realizarse utilizando un cristal coloreado de turmalina, sea un grano suelto o una sección prismática en un portaobjetos. La máxima absorción será perpendicular a la dirección del polarizador (cf. Fig. 1.26).

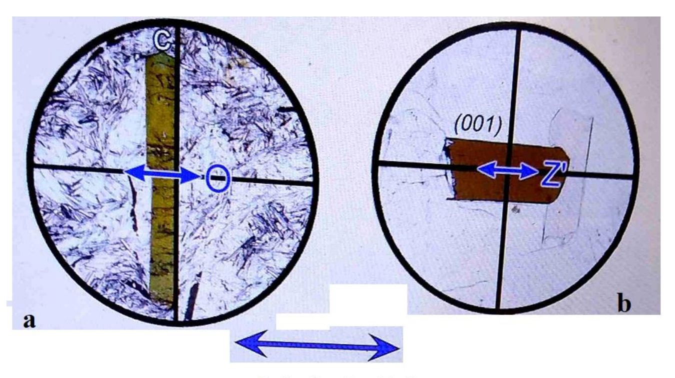
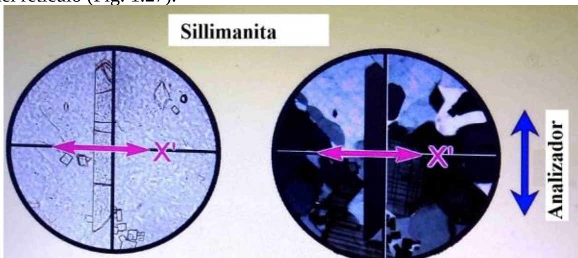


Figura1.26: verificación de rutina del polarizador orientado E-O usando turmalina o biotita. En microscopios en que el polarizador está orientado N-S, las direcciones de máxima absorción de los cristales se deben rotar 90° en relación con las mostradas aquí. (a): Turmalina, sección ‖ *c*, (b): biotita, sección ⊥ (001) [9].

Alternativamente puede utilizarse biotita en secciones aproximadamente ortogonales al plano (001). La biotita no debe ser usada para alinear el polarizador debido a que es monoclínica. El ángulo entre su plano (001) y los hilos del retículo puede ser próximo a cero pero puede también desviarse hasta casi 10°, dependiendo de su composición.

Ajuste del analizador

El analizador es usado para analizar las modificaciones que han experimentado las ondas polarizadas en la muestra en el portaobjetos). El analizador es posicionado entre el objetivo y el ocular y es desplazado dentro del tubo, por debajo de la lente de Bertrand. El plano de polarización del analizador debe ser perpendicular al del polarizador inferior (o sea N-S si la dirección del polarizador es E-O, o viceversa). Aunque los microscopios deberían estar siempre en condiciones adecuadas para trabajar, debe hacerse un control de rutina para la orientación de los polarizadores y el retículo, si las posiciones de extinción son críticas (p. ej., cuando se miden ángulos de extinción). Esto puede realizarse colocando bajo polarizadores cruzados, un material fuertemente elongado, con las caras del prisma rectas y bien desarrolladas. Minerales adecuados para este fin son los de simetría ortorrómbica o mayor, con colores de interferencia de por lo menos, primer orden (*e.g*., sillimanita, ortoanfíbol y turmalina). Si ambos polarizadores y el retículo del ocular están correctamente ajustados, estos cristales deberán verse completamente negros cuando se encuentren exactamente paralelos a uno de los hilos del retículo (Fig. 1.27).



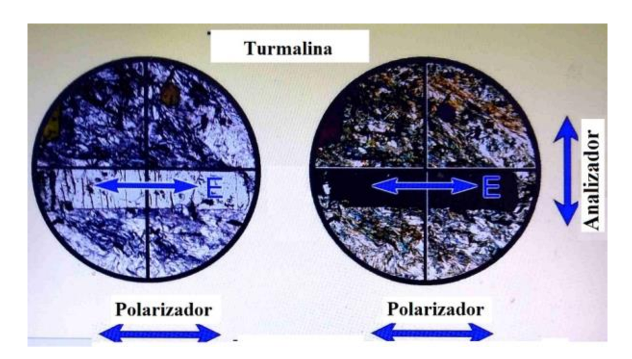


Figura 1.27: verificación del ajuste preciso de la alineación del polarizador, el analizador y los hilos del retículo con ayuda de secciones prismáticas de minerales de alta simetría. Si el ángulo de la posición de extinción y cualquiera de los hilos del retículo es exactamente 0° como se muestra en esta figura, los tres elementos están perfectamente alineados (Si el polarizador está orientado E-O). Si el polarizador está correctamente ajustado en relación con los hilos del retículo, el analizador se puede ajustar fácilmente de modo que la posición de extinción de los minerales prismáticos se corresponden con la alineación paralela a los hilos del retículo de las caras del prisma. Observar que las orientaciones del polarizador (E-O vs. N-S) no puede verificarse bajo polarizadores cruzados [9].

Si los polarizadores están desajustados, el problema puede solucionarse de la siguiente forma. Los hilos del retículo en la mayoría de los microscopios modernos quedan mecánicamente fijos. El desajuste potencial de los polarizadores puede ocurrir debido a que ambos polarizadores están rotados en relación a los hilos del retículo (es decir, los cristales, como en la Figura 1.27, se vuelven negros bajo polarizadores cruzados, pero existe un ángulo entre las caras del prisma y el retículo), o los polarizadores no están exactamente con sus direcciones de vibración uno a 90º del otro, los cristales no se volverán completamente negros en algunas posiciones durante la rotación de la platina. Esto último es más común, ya que generalmente uno de los dos polarizadores está fijo en la mayor parte de los microscopios estándar. Por lo tanto, normalmente sólo uno de los dos polarizadores puede ser ajustado de manera más o menos simple. Sin embargo, permanece la posibilidad de que el filtro polarizador esté desalineado dentro de su montura. Para alinear el plano de polarización del polarizador (= dirección de vibración de las ondas polarizadas) paralelo al hilo E-O del retículo, puede utilizarse un frotis con finas agujas de turmalina. Estas agujas yacerán en el plano del portaobjetos, por lo que es más fácil lograr orientaciones adecuadas que buscando granos de turmalina en una lámina delgada. En primer lugar, hay que alinear una aguja de turmalina con su *eje c* paralelo al hilo N-S del retículo y luego, con el analizador retirado, girar el polarizador hasta que la aguja muestre su máxima absorción (Fig. 1.26 a). La turmalina es un mineral fuertemente dicroico. La máxima absorción ocurre perpendicular a su eje *c*, o sea, en la dirección de vibración de las ondas ordinarias. Debe asegurarse que la posición del polarizador no sea cambiada posteriormente. Muchos microscopios poseen un polarizador que puede rotarse, con una escala graduada en su montura, que indica cual debe ser la posición. Conviene marcar la posición en el soporte del olarizador o fíjarlo con cinta adhesiva.

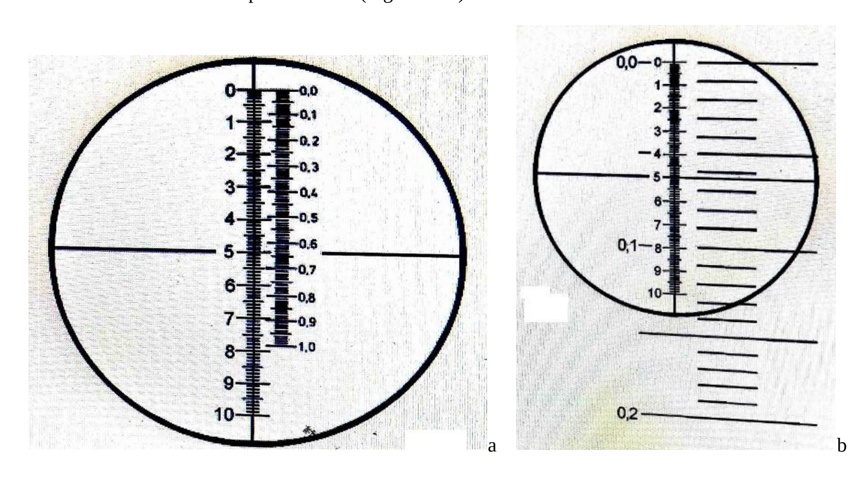
Una vez que el polarizador esté correctamente orientado, debe alinearse el plano de polarización del analizador, paralelo a la dirección N-S del retículo (o E-O si el polarizador está orientado N-S). Si la dirección de polarización del analizador está orientada paralela a N-S, al insertar el analizador en el camino de la luz (sin espécimen en la platina), el campo de visión debe quedar negro. Si el campo de visión no queda negro, debe ajustarse el analizador. Éste ajuste puede también ser realizado usando secciones prismáticas largas de minerales de simetría ortorrómbica o más elevada, como se muestra en la Figura 1.27. Este procedimiento tiene la ventaja de permitir un preciso ajuste de los dos polarizadores y del hilo del retículo al mismo tiempo. Los analizadores giratorios permiten ajustar la orientación del filtro polarizador con una escala graduada, que puede ser bloqueada luego del ajuste. En los analizadores desplazables más comunes, la posición correcta del filtro polarizador debe ser ajustada manualmente. En muchos microscopios modernos sólo uno de los dos polarizadores puede ser ajustado, mientras que la orientación del otro está fija. Cuando son utilizados objetivos de alto aumento (sin objeto en el camino de los rayos de luz) y el diafragma de apertura está abierto, el campo

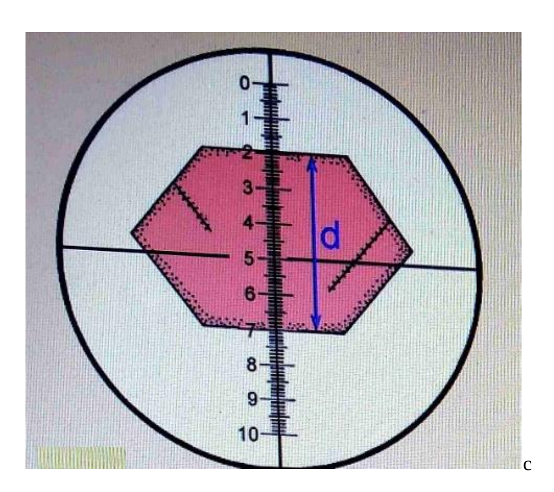
de visión no aparecerá completamente negro bajo polarizadores cruzados. Esto se debe a la rotación de la vibración E-O de las ondas polarizadas en las superficies fuertemente curvadas de las lentes del objetivo. Bajo iluminación conoscópica, se observa una imagen de interferencia que recuerda a una figura de interferencia de eje óptico centrado de un cristal uniaxial positivo débilmente birrefringente.

Si que los polarizadores no están correctamente ajustados o sea sus planos de polarización no están orientados perpendiculares uno con el otro, los colores de interferencia se pueden ver alterados, por ejemplo, en una lámina delgada de espesor estándar (25 o 30 μm) los granos de cuarzo y feldespato muestran colores de interferencia gris-blanco de primer orden, pero si los planos de polarización no son normales, se observan tintes blanco-amarronados. Cuando está intercalada la lámina 1λ los cristales de feldespato mostrarán colores de interferencia azul-verde y naranja-rojo.

Ajuste de la escala graduada

Para medir distancias y tamaños se usan oculares micrométricos, los que deben ser previamente calibrados. El ocular micrométrico posee frecuentemente una escala horizontal o vertical combinada con los hilos del retículo orientados en el sentido E-O o N-S respectivamente (Figura 1.28).





c

Figura 1.28: calibración de la escala micrométrica del ocular para la medición de tamaños y distancias. A: Objetivo 6,3X, ocular 12,5 X, una división de la escala = 1000 µm/78 = 12,8 µm, b) Objetivo 63X, ocular 12,5X, una división de la escala = 100 µm/79 = 1,26 µm. C: medición de un cristal,) Objetivo 63X, ocular 12,5X, ancho del grano: 50 divisiones de la escala, a 1,26 8 µm/ división, dando 63 µm [9].

Al utilizarse objetivos de aumento creciente aumenta consecuentemente el tamaño de la imagen. Por ello, la calibración de la escala micrométrica del ocular debe realizarse para cada combinación ocular-objetivo separadamente. Los números de aumento grabados en la montura de los objetivos son sólo valores aproximados que hacen que una calibración basada sólo en cálculos sea relativamente imprecisa. Para una calibración precisa se utiliza una escala específica llamada objeto micrométrico, que posee una graduación de 10 µm por marca; 100 marcas de graduación representan 1 mm. El objeto micrométrico se coloca en la posición central de la platina y luego de ser enfocado es colocado paralelo y adyacente a la escala del ocular (Figura 1.28). En el ejemplo (a) 100 marcas de graduación del objeto micrométrico, que suman 1000 µm, corresponden a 78 marcas de graduación de la escala micrométrica del ocular. Con este aumento (objetivo 6.3X; ocular 12.5X) la distancia entre dos marcas de graduación del ocular es 1000 µm dividido por 78. El intervalo es entonces 12,8 µm. El ejemplo (b) es válido para otra combinación (objetivo 63X; ocular 12.5X). los resultados de la calibración de todas las combinaciones objetivo-ocular se deben anotar y se colocan en una etiqueta en el microscopio o su caja (si la tiene). Si, por ejemplo, es necesario determinar el diámetro de un grano o una gota de emulsión, el número de marcas de graduación representando el diámetro del grano es contado y luego multiplicado por el valor de calibración de la combinación particular objetivo-ocular (Figurav1.28 c). El error total del procedimiento descrito es un valor complejo acumulado. Tanto el objeto micrométrico usado para calibración como la escala micrométrica del ocular tienen un nivel de tolerancia. Con los sistemas de lentes de elevado aumento ocurren errores porque la imagen no es enteramente plana y posee distorsión en la periferia. Al comparar objeto y graduación, el error mayor se produce habitualmente por el ojo humano. Para incrementar la precisión es importante realizar la medición con un objetivo del mayor aumento posible, de modo que el grano abarque la mayor parte de la escala micrométrica del ocular.

ACCESORIOS VARIOS

En la actualidad se han desarrollado instrumentos para morfometría que emplean tecnología digital y los datos obtenidos pueden ser transmitidos a una computadora, permitiendo así la automatización, el almacenamiento de los datos y la obtención de variables estadísticas a partir de ellos.

Una manera de preservar lo observado al microscopio es mediante la ***microfotografía***. Se necesitan adaptadores

para conectar la cámara a un tubo semejante al tubo del ocular en microscopios trinoculares. Se emplean desde las cámaras fotográficas clásicas hasta las cámaras digitales especializadas para acoplar al microscopio y las cámaras fotográficas digitales de uso común. Actualmente la fotografía clásica resulta complicada, costosa, de resultados menos atractivos y ha sido desplazada por la fotografía digital que es de más fácil y práctica ejecución. Con las cámaras digitales de alta resolución se obtienen resultados muy satisfactorios e inmediatos que pueden ser archivados en la computadora para su posterior análisis y procesamiento.

La captura de imágenes en movimiento se realiza mediante cámaras de video (digitales o no) que registran la actividad de especímenes vivos, células en cultivo, cámaras de perfusión, dispositivos con motor y automatizados, entre otros, para la demostración y análisis de procesos fisiológicos en videomicroscopía.

Para facilitar la observación de especímenes con una estructura particular y células vivas se emplean filtros, condensadores y otros dispositivos que transforman al microscopio de campo claro en un instrumento para tal fin, lográndose la microscopia óptica especial (campo oscuro, contraste de fases, polarización, entre otras).

Con el empleo de computadoras y de software especializados para captura, administración y procesamiento de las microfotografías, en la actualidad se ha llegado a nuevos niveles en facilidad de uso y sofisticación que simplifican la investigación científica (12, 13).

CUIDADO Y MANTENIMIENTO DEL MICROSCOPIO [9]

El microscopio debe estar ubicado en un laboratorio seco, donde no quede expuesto a la luz directa del sol. En los climas húmedos el laboratorio debe además poseer aire acondicionado. Para evitar que el microscopio junte polvo cuando no esté en uso, debe utilizarse una funda adecuada. Aun con las mayores precauciones el polvo se acumulará ocasionalmente sobre el equipo. Por ello los sistemas ópticos, como por ejemplo fuente de iluminación, filtros, lentes condensadoras y oculares, necesitarán ser limpiados cada pocos días. Si el microscopio no va a ser usado por un largo periodo de tiempo se recomienda almacenarlo dentro de un armario adecuado. Al transportarse, el microscopio debe mantenerse vertical para evitar la caída de los filtros o las láminas auxiliares que no estén firmemente sujetas y pueden dañarse en caso de caerse. Para transportes a mayor distancia, estos accesorios deben ser retirados y almacenados adecuadamente, de ser posible en sus envases originales. Debe tenerse presente que los microscopios de polarización son instrumentos de alta precisión y cualquier accidente durante el transporte puede dañar seriamente la alineación de los sistemas ópticos. Las cajas de madera para microscopios, antiguamente suministradas con cada equipo, se han vuelto, lamentablemente, cosa del pasado. La mayoría de las piezas móviles del microscopio están lubricadas. La grasa tiende a volverse más viscosa con el paso del tiempo. Por ello, es necesario que a intervalos regulares, un mecánico de precisión especializado realice el mantenimiento de las partes móviles. Aunque las lentes modernas están protegidas con un revestimiento antihongos, los sistemas de lentes requieren también de una limpieza regular por parte de un técnico especializado. El crecimiento de hongos puede ser un grave problema particularmente en los climas tropicales.

USO DEL MICROSCOPIO.

1.-Quitar la funda protectora del microscopio.
2.-Enchufar el microscopio.
3.-Colocar en primera instancia el objetivo de menor aumento para lograr un enfoque correcto. Este paso en muy importante y se debe realizar siempre, ya que permitirá la observación de una panorámica del preparado y la ubicación de áreas de interés para su análisis posterior.
4.-Subir el condensador utilizando el tornillo correspondiente.
5.-Colocar el portaobjetos sobre la platina, con el cubre-objetos hacia arriba y sujetándola con las pinzas.
6.-Colocar la lámpara en la posición correcta y encenderla.
7.-Enfocar la lámina mirando a través del ocular y lentamente mover el tornillo macrométrico.
8.-Recorrer todo el preparado y hacer sus observaciones pertinentes. Situar la lámina en el sitio donde debe seguirse observando a mayor aumento.
9.-Cambiar al objetivo de mediano aumento (10 X) y para lograr el enfoque seguir moviendo lentamente el tormillo macrométrico. Al cambiar de objetivo, la imagen debe estar ligeramente enfocada gracias a que la mayoría de microscopios son parafocales, es decir, una vez logrado el primer enfoque, al pasar al objetivo de aumento inmediato superior la imagen queda en un foco aproximado y solo se debe realizar un ajuste menor.

10.-Realizar la observación y hacer sus anotaciones y fotografías. Determinar cual es la estructura que va a observarse a mayor aumento y colocarla en el centro del campo.
11.-Cambiar al objetivo de mayor aumento. Si se realizó el enfoque de manera correcta con el objetivo anterior, al colocar el objetivo de mayor aumento la imagen solo se debe enfocar girando ***única y lentamente*** el tornillo ***micrométrico***. ***Nunca se debe utilizar el tornillo macrométrico con los objetivos de mayor aumento,*** pues al estar éste muy cerca del preparado, se corre el riesgo de partirlo. Si al pasar al objetivo de mayor aumento se pierde el enfoque es recomendable verificar si el cubreobjetos esta hacia arriba. Si la lámina se coloca invertida, no se podrá lograr el enfoque con este objetivo. Comenzar nuevamente con los enfoques a menores aumentos y repetir la operación desde el principio.
12.-Al lograr el enfoque con el objetivo de mayor aumento debe realizarse la observación moviendo constantemente el tornillo micrométrico para variar los planos de enfoque. De igual manera, abrir o cerrar el diafragma para regular la intensidad de la luz y mejorar el contraste. Hacer las observaciones y fotografías.
13.-Una vez finalizada la observación, colocar nuevamente el objetivo de menor aumento para retirar más facilmente el preparado.
14.-Retirar la muestra.
15.-Apagar la lámpara, desenchufar y colocar el cable alrededor del microscopio, de manera holgada y sin apretarlo.
16.-Cubrir el microscopio con la funda protectora.

Durante el proceso precedente pueden presentarse algunos problemas. Se supone que el microscopio ha sido ajustado correctamente. Si la muestra puede ser perfectamente enfocada con objetivos de bajo aumento (M_o = 2,5X a 10X), pero permanece fuera de foco con objetivos de mayor aumento (M_o = 20X, 40X, 63X etc.) debe revisarse si la muestra fue colocada al revés, *i.e.*, con el cubreobjetos hacia abajo. Si la muestra está correctamente ubicada, pero no puede ser enfocada con objetivos de elevado aumento, probablemente el cubreobjetos es muy grueso y debe ser reemplazado por uno de espesor estándar (~0,17 mm).

El enfoque correcto puede ser impedido por superficies sucias de los componentes ópticos. El polvo debe ser removido con un pincel suave y completamente libre de grasa. Pueden producirse imágenes borrosas y poco claras cuando la lente frontal del objetivo y el ocular están sucias, con huellas digitales o grasitud de las pestañas. En tal caso es recomendable limpiar las lentes cuidadosamente con paño para lentes o Kleenex. Las manchas de aceite (como el aceite de inmersión) son removidas mejor con un algodón embebido en éter etílico o alcohol etílico. Los solventes, sin embargo, deben ser aplicados con precaución pues pueden afectar las resinas sintéticas con las que las lentes están montadas. Para evitar las huellas digitales en las lentes frontales, los objetivos deben ser siempre cambiados utilizando el anillo moleteado del revólver.

Si el campo de visión no está iluminado o lo está de forma irregular, aunque la fuente de luz esté funcionando correctamente y el diafragma de campo esté iluminado, las causas potenciales de estos problemas en el conjunto sub-platina son:

La lente frontal del condensador o alguna lente extra debajo del condensador, han sido insertadas o retiradas de manera incompleta de la trayectoria óptica. En consecuencia, la montura de la lente puede bloquear total o parcialmente la luz.

Los filtros no están correctamente posicionados.

El campo de visión puede aparecer pobremente iluminado al usar objetivos de bajo aumento cuando el diafragma de campo está cerrado, el condensador está en una posición elevada o la lente frontal del condensador se encuentra insertada en el camino de la luz. La iluminación sub-platina está ajustada en forma perfecta, si al ver la muestra lateralmente y desde arriba, se observa un campo de iluminación redondo, uniforme y brillante que puede ser agrandado o reducido abriendo o cerrando el diafragma de campo. Si la imagen de la muestra se ve imperfecta al observar por los oculares, las causas de la mala iluminación deben ser buscadas en el tubo del microscopio. La luz puede ser parcial o totalmente bloqueada si el revólver no fue adecuadamente montado en el microscopio o un objetivo no está en su lugar, en la posición de clic, luego de cambiar de aumento. Otra causa puede ser que una lámina accesoria fue incompletamente insertada en el tubo; el analizador no ha sido completamente insertado o removido, la lente de Bertrand está parcialmente insertada o una lente accesoria de aumento no ha sido colocada adecuadamente en la posición de clic.

TIPOS DE CRISTALES ANISOTROPICOS

Cristales uniaxiales

Los cristales birrefringentes ***uniaxiales*** contienen un único eje de simetría (como los de los sistemas trigonal, hexagonal y tetragonal), que es una dirección conocida como ***eje óptico***, y presentan ***dos índices de refracción principales*** en cualquier dirección que no sea el eje óptico. Estos corresponden a oscilaciones del campo de la luz paralela y perpendicular al plano que contiene al eje óptico y al rayo, es decir, normales entre sí.

- La onda que vibra perpendicular al plano que contiene al eje óptico y al rayo es llamada *"**onda ordinaria u onda-o**"*. Su velocidad de propagación ($v_\perp$) es la misma en cualquier dirección en la cual atraviese el cristal, e igual a la de la luz de la misma longitud de onda moviéndose a lo largo del eje óptico.
- La onda que vibra paralela al plano que contiene al eje óptico y al haz, se mueve con velocidad $v_\parallel$, que es variable según la dirección del haz, pero es igual en todas las direcciones que tienen la misma inclinación con respecto al eje óptico. Es la *"**onda extraordinaria u onda-e**"*, cuya velocidad difiere en su mayor valor de la del rayo ordinario cuando viaja a ángulos rectos con respecto al eje óptico. Si el haz de luz incidente es polarizado, las dos ondas se separan en haces emergentes distintos.
- ***A lo largo del eje óptico*** (que en los cristales de los sistemas trigonal, tetragonal y hexagonal coincide con el eje cristalográfico *c*), es la ***única dirección en la cual no existe doble refracción en los cristales uniaxiales***.

  Un plano que contiene al eje óptico se conoce como ***plano principal***.

  Los índices de refracción principales de un cristal uniaxial se definen como $\omega = \eta_o = c/v_\perp$ y $\varepsilon = \eta_e = c/v_\parallel$. La cantidad

$$\Delta\eta = \eta_e - \eta_o = \varepsilon - \omega \qquad (1.4)$$

es conocida como ***birrefringencia***. Un material es llamado uniaxialmente birrefringente ***negativo*** o ***positivo*** según sea el signo de $\Delta\eta$.

Las propiedades ópticas de un cristal uniaxial para la luz de una dada longitud de onda pueden ser representadas por una figura tridimensional, llamada la ***indicatriz*, Figura 1.29**. Es un elipsoide de revolución, cuyo eje de rotación coincide con el eje óptico del cristal, y sus dimensiones son tales que la longitud de su radio en su sección circular ecuatorial representa el índice de refracción ordinario (ω o η_o) y la longitud del semieje de rotación representa el valor del índice de refracción del rayo extraordinario, que difiere más del del ordinario (ε o η_e). Con la excepción de la sección circular ecuatorial, todas las secciones de la indicatriz que pasan a través del centro son elipses, y los semiejes de tal sección representan las direcciones de vibración e índices de refracción de los dos frentes de onda que pueden viajar en dirección normal a la sección.

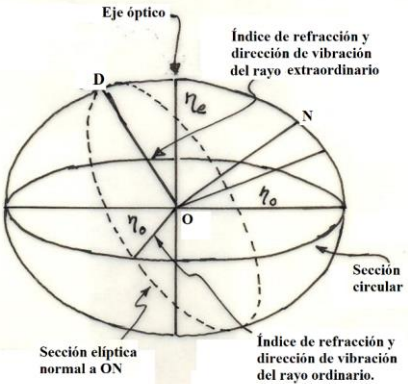


Figura 1.29: Indicatriz uniaxial negativa.

Cristales biaxiales

Los cristales de los sistemas monoclínico, ortorrómbico y triclínico poseen ***dos*** direcciones, que para los propósitos prácticos pueden ser vistos como correspondientes al eje óptico de los cristales uniaxiales, y por consiguiente se los llama

cristales biaxiales. En general, cuando un rayo de luz monocromática incide en un cristal biaxial en cualquier dirección que no coincida con un eje óptico, es dividido en dos rayos polarizados en planos normales entre sí, pero ninguno de esos rayos obedece las leyes ordinarias de refracción. En otras palabras, se forman ***dos rayos extraordinarios.*** Estos dos ejes ópticos son direcciones de velocidad única de frentes de ondas, y todos los rayos cuyos frentes de ondas viajen a lo largo de esos ejes ópticos tienen el mismo índice de refracción.

La indicatriz de un cristal biaxial es un ***elipsoide triaxial*** **(Figura 1.30)**, cuyos semiejes principales tienen longitudes correspondientes respectivamente al índice de refracción menor (α), al mayor (γ) y al correspondiente a frentes de onda viajando a lo largo de un eje óptico (β). Uno de los dos rayos que viajan en cualquier dirección en el plano αγ vibra normalmente al plano con índice de refracción β, y el otro vibra en el plano cuyo índice cae entre α y γ, dependiendo de su dirección. Propiedades análogas caracterizan los planos αβ y βγ.

La indicatriz tiene dos secciones circulares, a las cuales son normales los ejes ópticos, y el radio de esas secciones es β. Cualquiera otra sección que pase por el centro es una elipse, y como en la indicatriz uniaxial, los semiejes de tal sección dan las direcciones de vibración y los índices de refracción de los dos frentes de ondas que pueden viajar en la dirección normal a dicha sección.

Los cristales biaxiales se clasifican como ***positivos*** o ***negativos*** de acuerdo con que el ángulo agudo entre los ejes ópticos sea bisecado por γ o α respectivamente.

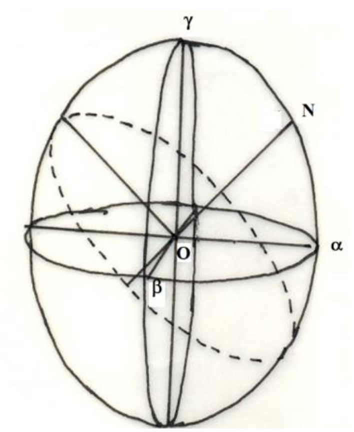


Figura 1.30: Indicatriz biaxial.

Causas de la anisotropía

Cuando la luz polarizada en el plano por el polarizador incide en una muestra anisótropa, se descompone en dos haces polarizados perpendicularmente entre si, y viajando a diferente velocidad. Si tal sustancia es rotada girando la platina, se hace oscura o se ***extingue***, en cuatro posiciones a intervalos de 90°, y entre esas posiciones de oscuridad el cristal (líquido o no) es iluminado, siendo más brillante a 45° de la posición de extinción. La sección se extingue cuando las direcciones de vibración en él son paralelas a los planos de vibración de los polaroides, puesto que, en tales posiciones, la luz proveniente del polarizador pasa al analizador como si no hubiera muestra en la platina.

Direcciones de vibración rápida y lenta

La diferencia entre direcciones de vibración de un cristal se puede determinar colocando entre los Nícoles, encima o debajo de la muestra, una placa o cuña birrefringente en la cual se conozcan las direcciones de vibración y analizando la influencia de la misma sobre los colores de interferencia dados por la muestra. Si la dirección rápida de la muestra es paralela a la de la placa, y las lentas lo mismo, se incrementan las diferencias de fase y los colores de interferencia aumentarán en la

escala de Newton, mientras que si la dirección rápida de uno está paralela a la lenta del otro, disminuirá la diferencia de fase y los colores irán hacia abajo en la escala de Newton[5] (**Tabla 1-IV**).

Si la diferencia de fase se reduce a cero, resulta una *compensación* y aparecerá oscuridad, o se verá una banda a través de la cuña en la posición ocupada por el color que ha sido compensado. La superposición de rápido con rápido, o rápido con lento, es equivalente a aumentar o disminuir, respectivamente, el espesor de la muestra.

Para distinguir entre las direcciones de vibración lenta Z' y rápida X' se utilizan ***láminas auxiliares*** o ***compensadoras.*** Estas son láminas de cristales anisótropos de retardo constante o variable, con orientación conocida de las direcciones de vibración de las ondas X (rápida) y Z (lenta) correspondientes a los índices de refracción $\alpha = \eta_x$ y $\gamma = \eta_z$. La dirección de vibración de la onda Z (lenta, $\gamma = \eta_z$) está grabada en la montura metálica de los compensadores.
Los accesorios usados son de dos tipos: placas paralelas y cuñas. Algunos de estos son:

- La ***placa de un cuarto de longitud de onda, o placa ¼λ***, hecha con una placa de mica muscovita[6], o una placa fina de cuarzo, que muestra color de interferencia gris en la posición diagonal (retardo Δ = 130-150 nm, dependiendo del fabricante). Una de las vibraciones es retardada 1/4 de λ de la otra y el rayo transmitido está polarizado circularmente. Entre polaroides cruzados y con luz paralela, esta placa da un color de interferencia de primer orden gris pálido. La muscovita es de signo negativo, y se monta entre dos placas delgadas de vidrio, usualmente con la dirección lenta transversalmente, y la rápida paralela, al borde largo de la lámina montaje. La dirección lenta es marcada con una flecha grabada en la lámina como se ve en la **Figura 1.31**. Para usarla, el cristal examinado es situado en su posición de extinción y luego girado 45°. Entonces se introduce la placa de muscovita y se observan los colores de interferencia. Un aumento de orden en la escala de Newton muestra que las direcciones de vibración rápidas son coincidentes. (NOTA: en ciertos casos, la ranura no está a 45°, en cuyo caso la lámina de muscovita está rotada a 45° con respecto a los bordes del montaje). Esta placa es de gran interés para observar colores de relativamente alta retardación (segundo a cuarto orden), porque los colores se mueven sólo una corta distancia en la escala.

Tabla 1.IV
Colores de interferencia con luz paralela.

Retardación (nm)	Color extinguido paralelos	Color de interferencia entre Nicoles cruzados	orden	color con Nicoles
0		**negro**	**primer**	**blanco brillante**
200		gris		acero
	blanco			
		gris		lavanda
	blanco amarillento			
				blanco pardusco
		azul grisáseo		
350				
	amarillo pardusco			
		gris		
				rojo claro
		blanco		
		amarillo		claro
	índigo			
		amarillo		

[5] Escala de interferencia de Newton: es el agrupamiento de los colores de interferencia. Se divide en órdenes: 1º, 2º,3º, 4º y superiores. Cada orden agrupa una serie de colores y cada color está asociado a un retardo o diferencia de trayectoria, y consecuentemente a una longitud de onda. Cuanto mayor sea el orden del color de interferencia, mayor es la birrefringencia.

[6] aluminosilicato de potasio y aluminio, que puede llevar magnesio, cromo y una gran variedad de otros elementos en sus numerosas variedades. Fórmula: $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$.

	azul			
		1λ		violeta
azul verdoso				
450		1λ azul	naranja	
				verde pálido
500		rojo		
550	1λ amarillo	violeta	---------	amarillo verdoso
		índigo	**segundo**	**amarillo**
650		azul		
	naranja			
700				1λ rojo
	carmín claro			
		verde		
	rojo púrpura			
800				2λ violeta
	púrpura violeta			
		verde amarillento		
900	2λ azul	amarillo		
	índigo			
				azul oscuro
1000		naranja		
				azul verdoso
		rojo anaranjado		
				verde
		rojo violáceo oscuro	------	
1100	2λ amarillo		**tercero**	**amarillo pálido**
		índigo		
1200				3λ violeta
	encarnado			
		azul verdoso		
				violeta
1300	3λ azul	verde		
1400				2λ rojo
	azul grisáceo			
		amarillo verdoso		
1500		carmín		
	verde			
1600	4λ violeta	púrpura mate		verde marino mate
1700		azul gris	-------	amarillo verdoso
	3λ amarillo			**cuarto**
lila				
		verde azulado		
	4λ azul	verde claro		
				rojo grisáceo
		gris verdoso		
				gris azulado
	5λ violeta	gris blancuzco		
		rojo		encarnado
	verde			
	3λ rojo			
	4λ amarillo			
	5λ azul			

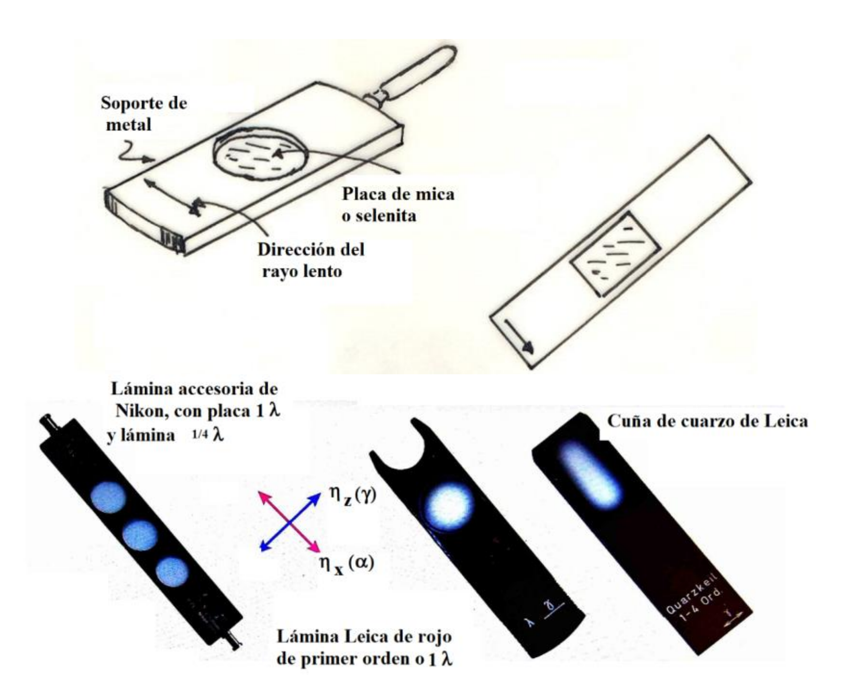


Figura 1.31: Formas típicas de compensadores o placas de retardación. Normalmente las láminas auxiliares compensadoras se insertan diagonalmente en el tubo del microscopio por debajo del analizador en la ranura L. La onda que corresponde con η_z (lenta, γ o Z') vibra en dirección NE-SO, la onda que corresponde con η_x (rápida, α o X') vibra en dirección NO-SE.

- La ***placa de retardación unitaria, lámina de rojo sensitiva*** o ***placa de 1λ***, hecha con gypsum (selenita[7]), mica o cuarzo, cortada paralela al eje óptico de aproximadamente 62 μm de espesor, de tal forma que la diferencia de retardación sea de 1λ (1λ = retardo Δ = 551 nm, rojo de primer orden). El color de interferencia es "violeta de sensitiva" o rojo de primer orden. La ubicación es similar a la de la placa de ¼λ y se usa en la misma forma. Cuando la birrefringencia del cristal examinado es baja, por ejemplo gris en el primer orden, la diferencia de los colores resultantes cuando las direcciones de vibración son opuestas o coincidentes es muy notable, naranja de primer orden en el primer caso, y azul brillante de segundo orden en el segundo, cuando los colores suben.

- La ***cuña simple de cuarzo*** es usualmente cortada en forma de cuña paralela al eje *c* del cristal (eje óptivo) de modo que la vibración lenta dada por el rayo extraordinario es a lo largo de la cuña. El cuarzo es uniaxial y positivo. Al insertar diagonalmente la cuña entre polaroides cruzados se verá la escala de colores de Newton hasta el tercer o cuarto orden. (retardo Δ = 0-2200 nm). Superponiendo la cuña sobre el cristal observado orientado a 45°, los colores caerán o subirán en la escala de acuerdo a que las direcciones de la cuña y el cristal se opongan o no. Si ocurre compensación, los dos son opuestos, y no sólo se determinan las direcciones de vibración sino también la exacta posición en la escala de interferencia de Newton mostrada

[7] variedad del mineral yeso (sulfato de calcio hidratado, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$)

Colores de interferencia

Los colores mostrados entre las posiciones de extinción son conocidas como ***colores de interferencia o de polarización***.

Los ***colores de interferencia*** son producidos cuando se usa luz blanca, cuando los componentes del haz lento y rápido, provenientes de un material birrefringente, se interfieren en el analizador debido a una diferencia de fase (causada por la diferencia de velocidad entre los dos rayos). Cuando se usa luz monocromática de longitud de onda λ, un desfasaje de $n\lambda$ (con n entero) causa oscuridad. El valor de n es el ***orden*** de la interferencia. Los colores vistos se deben a la retardación relativa de la sección, que a su vez depende de la diferencia de velocidad de los haces (es decir, de la birrefringencia) y del espesor de la sección por donde pasan esos haces. Existen tablas que dan la relación entre la birrefringencia, el espesor de la sección y el color de interferencia, como la Figura 1.32. Debe hacerse hincapié en que la birrefringencia de la sección observada no necesariamente es la máxima del material. Así, el material uniaxial, observado a lo largo de su eje óptico, posee birrefringencia nula y se ve oscuro, mientras otras secciones distorsionadas (como los bordes de una gota grande de cristal líquido uniaxial) se ven birrefringentes porque su orientación hace que la luz no pase por el eje óptico en esa sección.

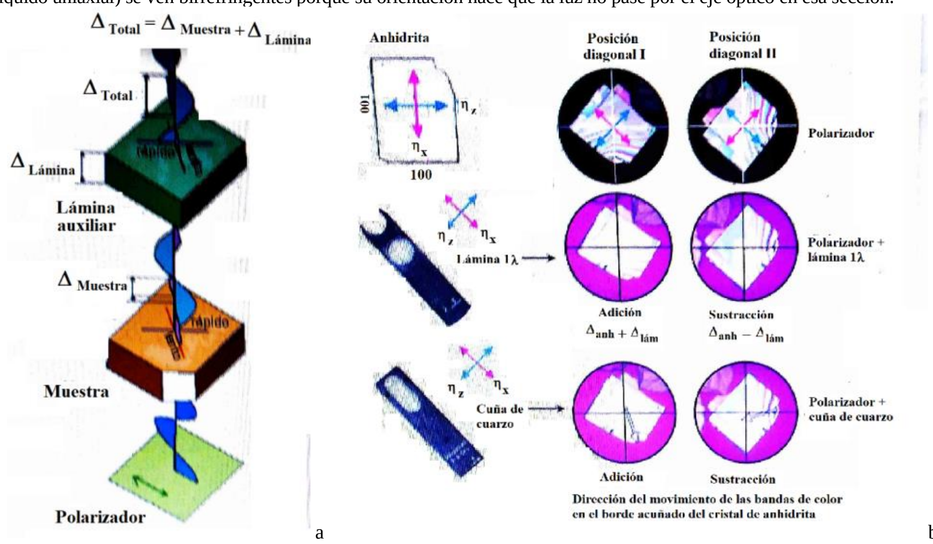


Figura 1.32: (a) Adición, N (α, η_x) y n (γ, η_z): índices de refraxxión mayor y menor (b) Grano de anhidrita mostrando una secuencia de colores cubriendo los procesos de adición y sustracción.. La adición y la sustracción pueden ser fácilmente reconocidas observando los cambios en la secuencia de colores que ocurren en un borde acuñado del grano. La compensación con 1λ cambia la secuencia de colores de interferencia hacia el interior del grano en un orden (posición de sustracción), o hacia el borde del grano en un orden (posición de adición). Al usar la cuña de cuarzo para la compensación la secuencia de colores se mueve cuatro órdenes hacia el interior del grano (posición de sustracción) o hacia fuera del grano (posición de adición) [9].

La interferencia en el analizador es una forma de hacer visible y cuantificable el retardo. Cada retardo específico modifica el espectro completo de luz blanca generando un espectro característico y un patrón de amplitud de onda cuya combinación produce un color de interferencia único. La secuencia de colores de interferencia en relación con el retardo se explica gráficamente en la Figura 1.33.

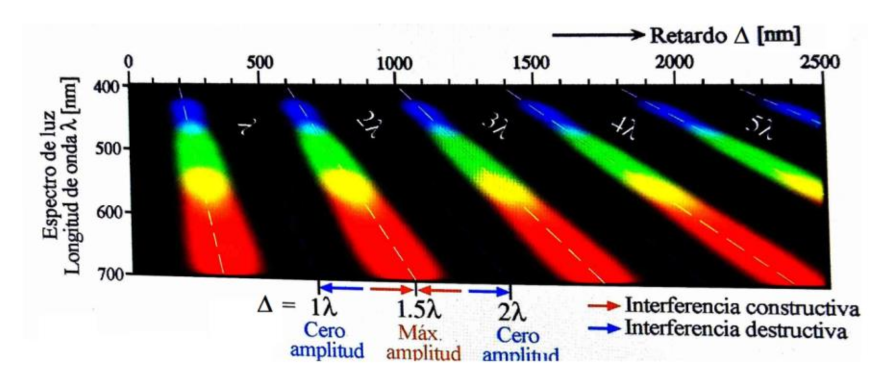


Figura 1.33: Interferencia constructiva y destructiva como función de la longitud de onda λ y el retardo Δ para el espectro visible de la luz. La variación de la intensidad de la luz transmitida por el analizador es descripta por la ecuación $I = 100\ [sen^2 (\Delta/\lambda)\ 180º]$ [9].

En el intervalo inferior de retardo (Δ = 0 a 200nm) predominan los tonos de color negro y gris, ya que todo el espectro de la luz blanca es afectado por reducción de intensidad. Para Δ ≈ 250 nm sólo las longitudes de onda de ambos extremos del espectro son levemente disminuidas, lo que se percibe como blanco ("blanco de primer orden"). Para el intervalo Δ = 400 a 00 nm, los colores de interferencia característicos son naranja a rojo claro, ya que los longitudes de onda azul y verde son suprimidas mientras que las longitudes de onda más largas dominan en el espectro. La situación se invierte en el intervalo Δ = 600 a 650 nm, donde las longitudes de onda menores dominan resultando un color de interferencia azul. El color púrpura distintivo a Δ = 551 nm ("rojo de primer orden") se ubica en una posición donde las longitudes de onda intermedias (verde a naranja) son "filtradas", mientras que los tonos rojos y azules dominan. El intervalo Δ = 500 a 1500 nm se caracteriza por colores relativamente intensos debido a la eliminación o reducción de uno ó dos intervalos espectrales, relativamente estrechos para cada valor de Δ. Para valores altos de retardo (Δ > 1500 nm), un número creciente de dominios espectrales distribuidos a lo largo del espectro de longitudes de onda es sustraído, lo que produce tonos de color cada vez más pálidos y para Δ muy alto, un color de interferencia que es percibido como blanco. Como puede observarse en la Figura 1.33, cuando el retardo es muy elevado, el espectro del color de interferencia se caracteriza por dominios de interferencia constructiva y destructiva, estrechos y uniformemente distribuidos de tal modo que ninguna de las bandas mayores de color es completamente eliminada. Entonces, el espectro de colores de interferencia comienza con negro (Δ = 0) y continúa con gris, blanco, amarillo y naranja y luego colores intensos: rojo → azul → verde → amarillo → naranja → rojo. Esta última secuencia se repite hacia retardos mayores pero los colores se vuelven cada vez más pálidos (ver la carta de colores de Michel-Lévy, 8Figura 1.34). La secuencia de colores completa se subdivide en órdenes usando los tonos de rojo particularmente característicos (en pasos de 551 nm). Del cuarto orden en adelante los colores de interferencia están dominados por tonos alternantes verdosos y rojizos. Con retardos aún mayores, los tonos se desvanecen aún más y finalmente alcanzan el blanco. Este último es conocido como blanco de alto orden (en contraste con el blanco de primer orden). La primera representación gráfica de la relación entre el retardo, el espesor del cristal y la birrefringencia [$\Delta = d.\ (\eta_e - \eta_o)$] fue publicada por Michel-Lévy en 1888 [14], y usada hasta la actualidad. La carta de colores de Michel-Lévy mejorada se muestra enla Figura 1.34.

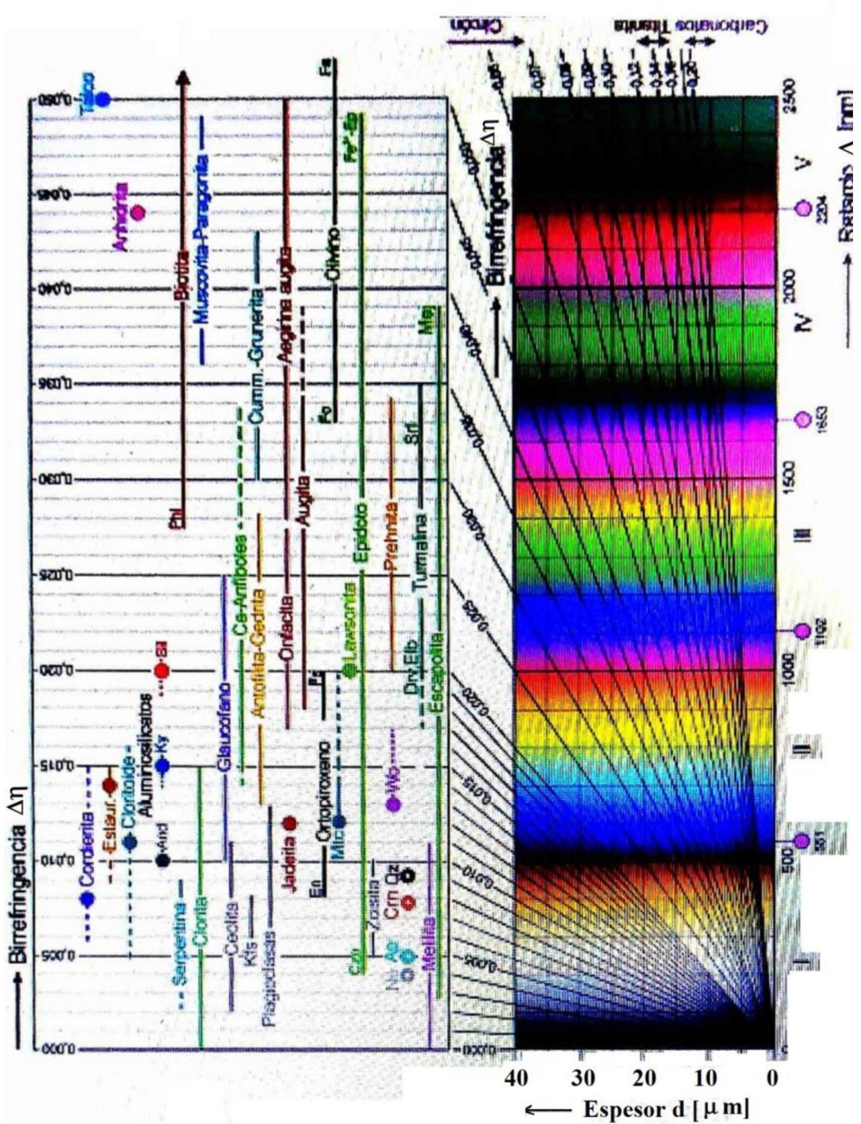
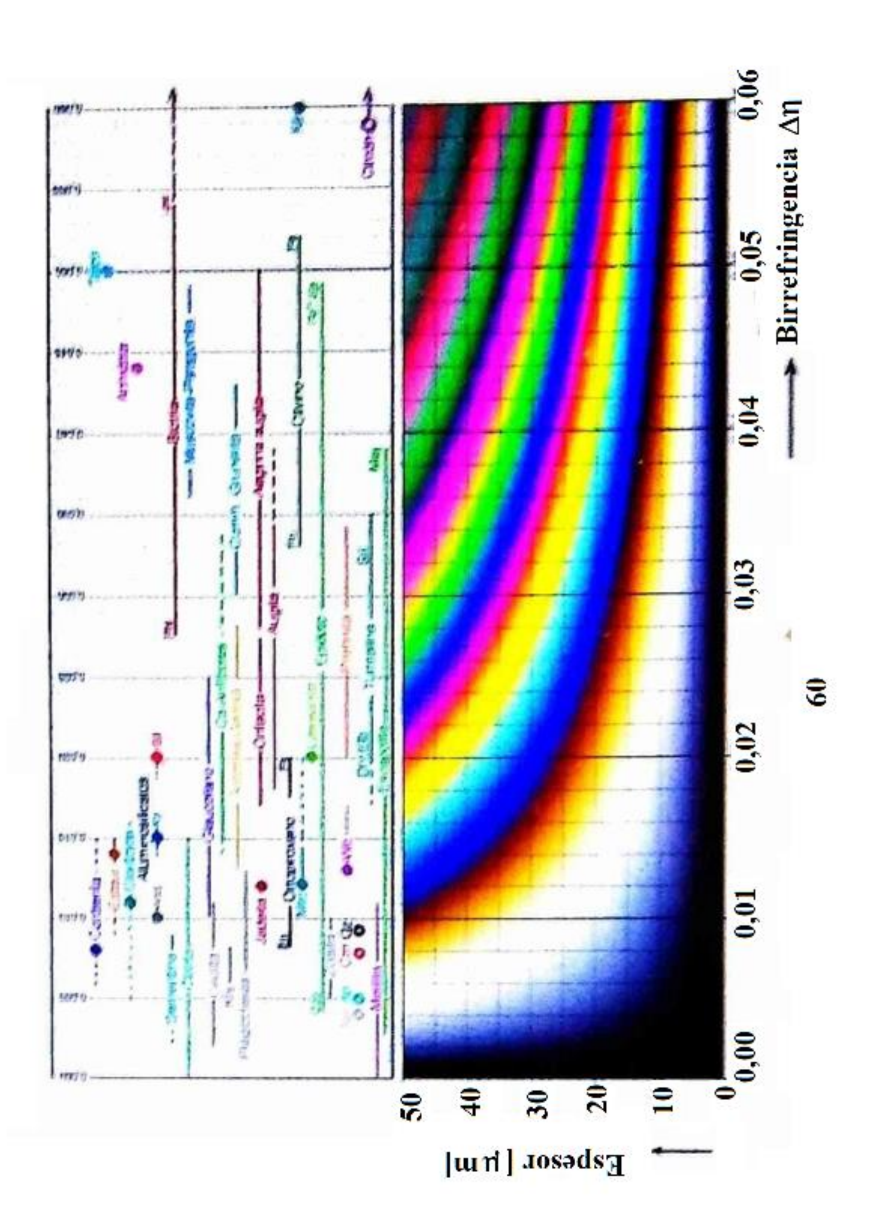


Figura 1.34: Carta de colores de interferencia Δ–d, de Michel-Lévy. Los valores de birrefringencia de las líneas radiales en la carta de colores son correlacionados con minerales formadores de roca comunes. El uso de la carta de colores para la identificación mineral y para determinar el espesor del cristal es explicado en la Figura1.36 [9].

Espesor de un espécimen

La birrefringencia de los materiales anisótropos puede determinarse aproximadamente comparando los colores de interferencia con los de la tabla de colores de Michel-Lévy, o puede realizarse con mayor precisión usando el método de compensación. Para determinar el espesor de la nuestra conociendo $\Delta\eta$ se puede usar la carta de colores de interferencia $\Delta\eta$–d de Raith-Sørensen (Figura 1.35). En ambos casos es necesario conocer el espesor del espécimen (Figura 1.36.).



Espesor [μm]
50
40
30
20
10
0
0,00
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
Birrefringencia Δη
60

Figura 1.35. Carta de colores de interferencia Δη–d, de Raith-Sørensen. Los valores de birrefringencia de la carta de colores están correlacionados con minerales formadores de roca comunes. El uso de la carta de colores para la identificación mineral y para determinar el espesor del cristal es explicado en la Figura 1.36. [9]

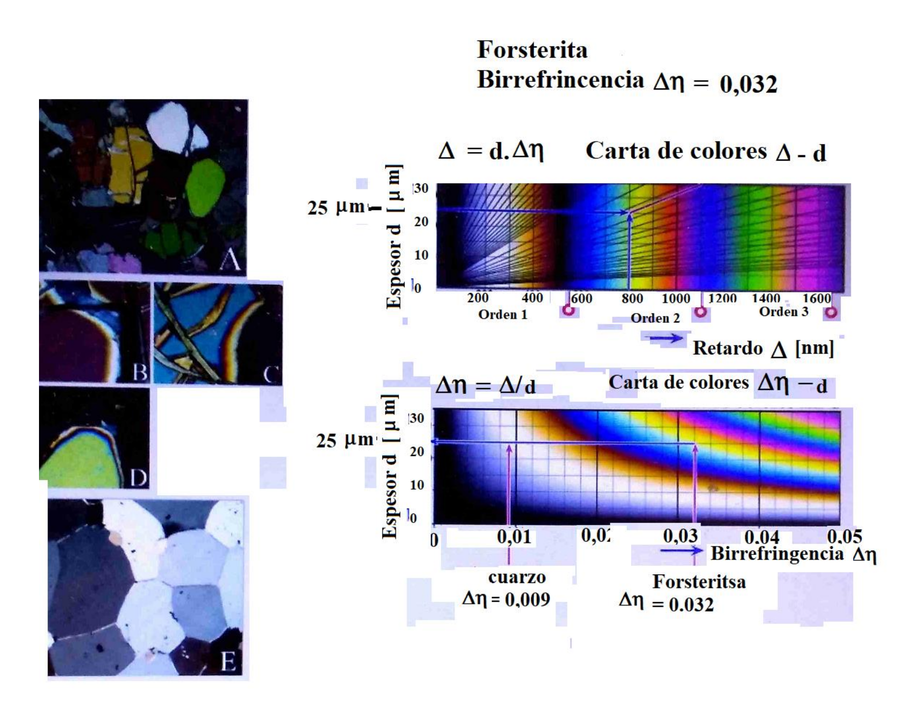


Figura 1.36: Determinación de la birrefringencia de un mineral y el espesor de una lámina delgada usando el color de interferencia. Lado izquierdo: (A) Variación de los colores de interferencia en granos de forsterita con diferente orientación; (B) a (D) Disminución del color de interferencia en bordes en cuña de granos de forsterita de diferente orientación cristalográfica. La sección de cristal D muestra el color de interferencia más alto (amarillo-verde de segundo orden) y corresponde a una sección ortogonal a *c*, o sea paralela a (001), conteniendo a las direcciones de vibración principales A ∥ c y B ⊥ c. (E) En esta lámina delgada de cuarcita, las secciones de granos de cuarzo paralelas a *c* presentan el más alto color de interferencia (blanco-crema de primer orden); estas secciones contienen a las direcciones de vibración principales E = ∥ c y O = ⊥ c. Lado derecho, parte superior: Determinación de la birrefringencia (η_e -η_o, o $\eta_z - \eta_x$) de un grano de forsterita (sección D) en una lámina delgada estándar de espesor conocido (25 μm) usando el grano que presenta el color de interferencia más elevado observado en la lámina delgada [Carta de colores Δ-d de Michel-Lévy]. Lado derecho, parte inferior: Determinación del espesor de una lámina delgada usando el máximo color de interferencia observado para un mineral con birrefringencia conocida. Se muestran los ejemplos de forsterita (Δη = 0,032; sección de grano D) y cuarzo (Δη = 0,009; granos blanco-crema en la sección E) [Carta de colores Δη-d de Raith-Sørensen]. Los procedimientos de determinación mostrados en el lado derecho usando una u otra carta de colores, pueden aplicarse a la inversa. Modificado de [9].

Los manuales suministrados por el fabricante del microscopio contienen información sobre el desplazamiento

vertical de la platina por cada marca de graduación del mando micrométrico. Este valor es 2 μm para la mayoría de los microscopios. Para medir el espesor se elige un objetivo con elevado aumento y pequeña profundidad de campo y se enfoca la superficie del cubreobjetos. Esta superficie es reconocida por la presencia de partículas de polvo. El usuario inexperto puede auxiliarse dejando una huella digital en la superficie. Ahora el ajuste fino es girado en la dirección apropiada para disminuir la distancia entre la muestra y el objetivo. Eventualmente se pasará el cubreobjetoss y se llegará a la interfaz entre el medio de montaje (bálsamo de Canadá o resina epoxi) y el material a medir. Reduciendo aún más la distancia entre el objetivo y la muestra, aparecerá en foco la superficie inferior de la muestra. El camino seguido a través de la muestra puede seguirse también a lo largo de planos de clivaje o inclusiones en cristales. Los operadores poco experimentados deberán repetir el procedimiento algunas veces y tomar nota y controlar las posiciones de las superficies límite usando la escala del mando de enfoque fino (micrométrico). Para una determinación precisa del espesor usando las superficies superior e inferior de la preparación es necesario girar el ajuste de foco en una sola dirección, eliminando el rebote mecánico. Si se mide el espesor desde la superficie inferior a la superior, la posición inicial del plano focal debe estar en el portaobjetos de 1 mm de espesor. Si el movimiento es en el sentido inverso, la posición inicial debe ser en el cubreobjetos de 0,17 mm de espesor por encima de la superficie del espécimen. Para llevar el foco desde la superficie límite inferior a la superior (o en la dirección inversa), es necesario girar el mando de ajuste fino un cierto número de marcas de graduación. Ese número multiplicado por el valor de cada marca de graduación (por ej. 2 μm) resulta en una distancia de movimiento vertical h en μm. Sin embargo, esta distancia no es normalmente el verdadero espesor de la muestra. Debido a la refracción de la luz, ambas superficies del cristal son observadas en una posición aparente y no en su posición real. La posición aparente de la superficie inferior es además influenciada por el índice de refracción del material. El espesor verdadero es $d = (\eta_{cristal} / \eta_{aire})\Delta h$, donde Δh es la distancia vertical, medida de acuerdo al número de marcas de graduación. El índice de refracción del material debe ser conocido al menos con precisión del primer decimal, lo que puede estimarse fácilmente. Para el cuarzo, por ejemplo, sería: d = (1,55 / 1) 8,5. Si una marca de graduación corresponde a 2 μm, el resultado del espesor de la lámina delgada es: d = (1,55 / 1)8,5 x 2 μm = 26,35 μm.

Extinción y ángulos de extinción

Una sección de la muestra se extinguirá (es decir, se verá oscura o isotrópica) entre polaroides cruzados con luz paralela cuando se cumplan una de las siguientes dos condiciones:

a) si la luz es paralela a una sección circular de la indicatriz,
b) cuando es paralela a una sección elíptica de una indicatriz y sus direcciones de vibración son paralelas a las de los polaroides.

El caso a) se cumple cuando se trata de cristales (líquidos o no) cúbicos, cuando se observan regiones basales de sustancias uniaxiales y secciones de ejes ópticos de sustancias biaxiales.

El caso b) ocurre en las otras secciones de sustancias anisotrópicas, cuyas direcciones de vibración son los ejes de la sección de la indicatriz, paralela a la placa cristalina.

En el caso a), ***para distinguir la sección circular de la indicatriz de material birrefringente de la de sustancias cúbicas, se usa luz convergente, en cuyo caso el material birrefringente muestra características figuras de interferencia. Las secciones basales de material uniaxial se extinguen completamente y permanecen extintas al rotar la platina. Las secciones de ejes ópticos de sustancias biaxiales no se extinguen tan completamente como lo hacen las uniaxiales, y son uniforme y levemente iluminadas al rotar la platina***. En ciertos casos la dispersión de los ejes ópticos para diferentes longitudes de onda es un factor que contribuye a la distinción, cuando se usa luz blanca. La apariencia de tales secciones entre polarizadores cruzados con luz paralela es muy característica, y puede ser reconocida aún antes de investigar con luz convergente, concluyendo que la muestra es uniaxial.

Debe tenerse en cuenta que muchos cristales líquidos cúbicos pueden presentar cierta birrefringencia cuando están tensionados, lo que deforma su estructura.

Las ***direcciones de extinción*** de un material anisotrópico son determinadas por la orientación de la indicatriz dentro del material. Si la dirección de extinción es paralela a la longitud de la sección, se dice que es ***recta,*** si biseca el ángulo entre dos bordes prominentes es ***simétrica***, y en otro caso es ***oblicua.***

Las direcciones de extinción pueden determinarse con una placa de retardación unitaria o de una longitud de onda (*1λ-plate*), colocada en la ranura diagonal L bajo el analizador. El material es rotado hasta su posición de extinción, mostrando

el mismo tono rojo violáceo de la placa (También llamado rosado de sensitiva). Una ligera rotación fuera de esa posición producirá una importante diferencia en color, azul o amarillo según la dirección de rotación (V. **Figura 1.37**).

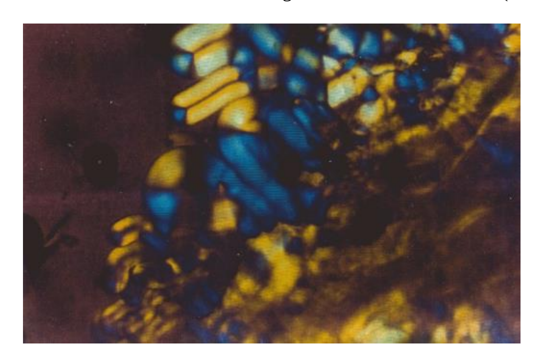


Figura 1.37; Figuras de mielina de ácido dodecano fosfónico en contacto con agua, mostrando las zonas con diferente dirección de rotación. Placa de retardación 1 λ intercalada, polaroides cruzados [15].

Para distinguir entre las direcciones de vibración rápida X' y lenta Z' (con índices de refracción $\eta_{x'} = \eta_o$ y $\eta_{z'} = \eta_e$ respectivamente), se coloca el material exactamente en la posición de extinción y luego se rota en forma antihoraria 45˚ hasta la posición diagonal (Figura 1.38). Algunos microscopios modernos tienen incorporado en la platina un dispositivo que puede ser activado en la posición de extinción de forma tal que cada rotación de 45˚ sea indicada por un clic mecánico. En la posición diagonal el mineral muestra su color de interferencia característico con la mayor intensidad (posición de máxima iluminación). En esta posición la onda que originalmente vibraba E-O está ahora vibrando NE-SO; la onda que originalmente vibraba N-S está ahora orientada NO-SE. Dos orientaciones ópticas diferentes del espéciman son posibles en la posición diagonal (Figura 1.38):

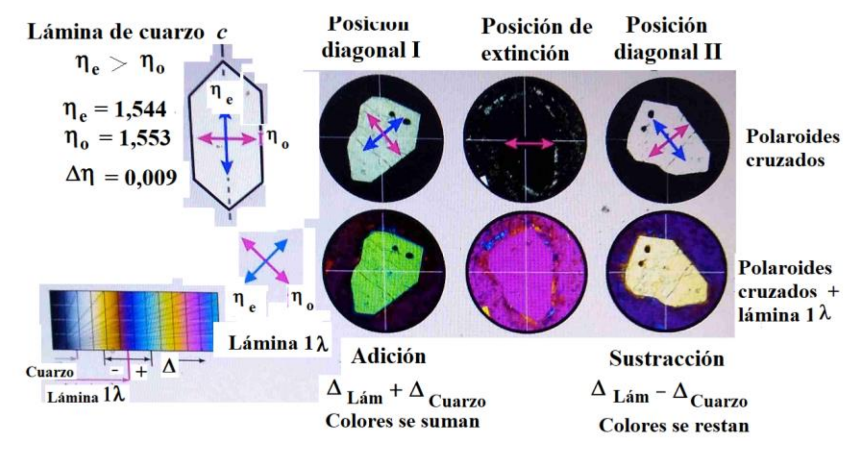


Figura 1.38: 4-43. Adición y sustracción en las dos posiciones diagonales de un grano de cuarzo cortado oblicuo a su eje *c*. La onda e vibra paralela a *c*, por lo cual $\eta_e = \eta_z$; la onda O vibra perpendicular a *c*, con $\eta_o = \eta_x$. [9].

I. La onda que vibra NE-SO es la onda lenta; su índice de refracción es $\eta_{z.}$ La onda que vibra NO-SE es la onda rápida; su índice de refracción es η_{x}.

II. La onda que vibra NE-SO es la onda rápida; su índice de refracción es $\eta_{x'}$ La onda que vibra NO-SE es la onda lenta; su índice de refracción es $\eta_{z'}$.

Insertando la lámina 1λ o la lámina ¼λ en el camino de la luz, con la dirección Z' (γ) del compensador en orientación diagonal NE-SO, las disposiciones diferentes I y II, pueden distinguirse:

I Z'(dirección extraordinaria del espécimen) paralela a Z(dirección extraordinaria de la lámina compensadora); X'(dirección ordinaria del espécimen) || X(dirección ordinaria de la lámina compensadora) Los colores de interferencia del espécimen cambian a colores de orden más alto: esto se denomina adición. Cuando se inserta la lámina 1λ, los materiales de baja birrefringencia (por ej. cuarzo y feldespatos) y colores de interferencia blanco a gris de primer orden, mostrarán colores azules a amarillo verdoso de segundo orden; mostrarán amarillo de primer orden si se inserta la lámina ¼λ (Figura 1.38). El cambio de color a orden más alto no es siempre fácilmente identificable en los materiales de alta birrefringencia y colores de interferencia de tercer orden o más, en especial para el observador poco experimentado. En tales casos puede utilizarse la cuña de cuarzo en lugar de la lámina 1λ. Insertando la cuña de cuarzo el cambio continuo hacia colores de interferencia más pálidos puede ser observado hasta que eventualmente se alcanza el blanco de alto orden, si los minerales tienen birrefringencia suficientemente alta (como los carbonatos). La observación de bordes acuñados de cristales es especialmente útil para la interpretación de los colores de interferencia elevados. Desde el interior del grano hasta el borde del cristal el espesor disminuye. Los colores de interferencia cambian en consecuencia mostrando una secuencia continua de orden descendiente hasta negro de primer orden. Si se inserta la lámina auxiliar de cuarzo las bandas de colores se corren hacia el borde del grano, lo que es particularmente notorio para los rojos de primer y segundo orden (Figura 1.39). El borde exterior del grano puede eventualmente mostrar color rojo de cuarto orden mientras que el interior del grano muestra colores de interferencia más altos.

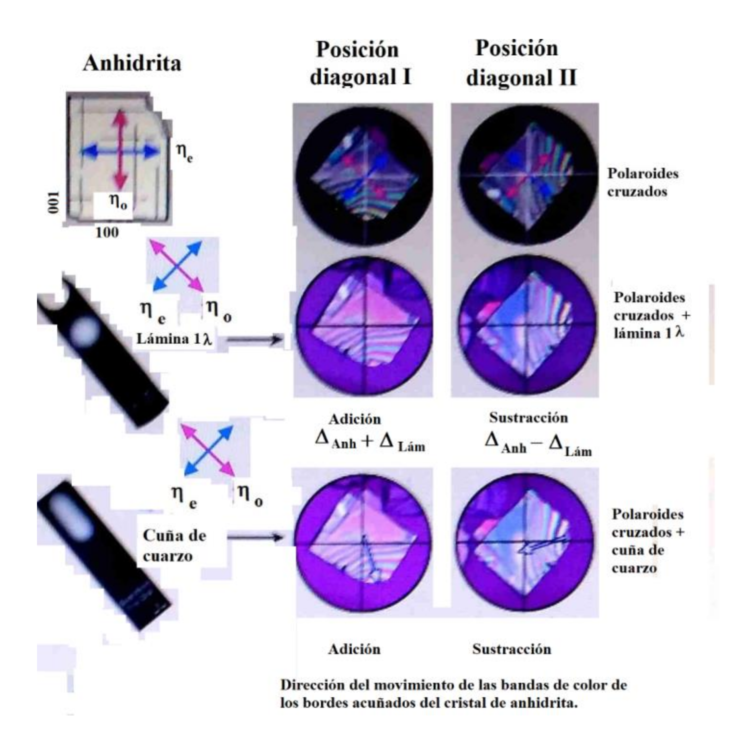


Figura 1.39: Grano de anhidrita mostrando una secuencia de colores cubriendo siete órdenes. La adición y la sustracción pueden ser fácilmente reconocidas observando los cambios en la secuencia de colores que ocurren en un borde acuñado del grano. La compensación con lámina 1λ cambia la secuencia de colores de interferencia hacia el interior del grano en un orden (posición de sustracción), o hacia el borde del grano en un orden (posición de adición). Al usar la cuña de cuarzo para la compensación la secuencia de colores se mueve cuatro órdenes hacia el interior del grano (posición de sustracción) o hacia fuera del grano (posición de adición) [9].

Interpretación: En un mineral anisótropo la onda $\eta_{x'}$ (η_o) avanza más rápido en la sección de cristal que la onda $\eta_{z'}$ (η_e) Ambas ondas tienen diferentes longitudes de onda. Al salir del mineral ambas ondas tienen la misma velocidad y longitud de onda pero con un retardo acumulado $\Delta_{muestra} = d.(\eta_{e'} - \eta_{o'})$. Con este retardo, las ondas entran en la lámina del cristal del compensador donde la onda $\eta_{o'}$ del espécimen es de nuevo la onda más rápida $\eta_{o,Comp}$, la onda original $\eta_{e'}$ se transforma en la onda más lenta $\eta_{e.Comp}$. Por lo tanto el retardo generado en el espécimen se suma con el retardo generado en el compensador. Esto resulta en un aumento de los colores de interferencia: $\Delta_{espécimen} + \Delta_{Compensador} = \Delta_{total}$. Al insertar la lámina 1λ, o la cuña de cuarzo – con el espécimen en su posición – debe observarse que los colores se incrementan hacia órdenes más altos.

BIBLIOGRAFÍA CITADA

1.-Lehman, O. *Z. physikal. Chem.*, **4**, 468 (1889).
2.-Friedel, G., *Ann. Phys.*, **18**, 273 (1922).
3.- Narváez Armas, D.l J., La Microscopia. Herramienta para estudiar células y tejidos. Texto Electrónico

complementario para el estudio del TEMA Nº 2 EL MICROSCOPIO del Programa Teórico de la asignatura Histología. Consultado 26/8/2022
4.-Abramowitz, M. Microscope, Basis and Beyond Series. Vol 1. New York: Olympus America Inc. (2003).
5.-Introduction to Microscope Ergonomics. Olympus Microscopy Resource Center. http://www.olympusmicro.com/primer/anatomy/ergonomics/ergointro.html, consultado 29/8/2022.
6.-Microscope objetives. Olympus Microscopy Resource Center. http://www.olympusmicro.com/primer/anatomy/tubelength.html, consultado 29/8/2022.
7.-Langueron, M. Précis de Microscopie. Paris: Masson et Cie. Éditeurs (1949).
8.-Abramowitz, M., Microscope, Basis and Beyond Series. Vol 1. New York: Olympus America Inc. (2003).
9.- Raith, M. M., Raase, P., Reinhardt, J., Guía para la microscopía de minerales en lámina delgada, Traducción P. Oyhantçabal, R.R.R. (2012)
10.-Digit Life.:http://www.digit- life.com/articles/intelplayqx3/index.html, consultado 28/8/2022
11.-Abramowitz M., Optical Microscopy. Olympus Microscopy Resource Center http://www.olympusmicro.com, 28/8/2022
12.-Userpater, J. M., Ferder, M. D., Inserra, P., Stella, I., Ferder, L., Inserra, F., *Rev. Nefrol. Diál. y Transpl.*, 23 (4), 139-144 (2003).
13.-NIH Image Processing Interest Group. http://image.nih.gov/software/ip_packages.html (28/8/2022)
14.-Michel-Lévy A., Tableau des biréfringences en: “Les Minéraux des Roches”, Paris (1888).
15.-Fotografía de los autores.

-2-

ESTRUCTURA DE LAS FASES ESTUDIADAS

CRISTALES LÍQUIDOS

Los cristales líquidos o mesofases son estructuras que comparten con los líquidos la fluidez, y con los cristales un ordenamiento a larga distancia de moléculas o agregados. Este ordenamiento puede ser en una, dos o las tres dimensiones. En principio, hay dos tipos de cristales líquidos:

- los ***termotrópicos***, que se forman al calentar sustancias de estructura especial, llamados ***mesógenos*** (generadores de mesofases), sin necesidad de usar mezclas o solventes, es decir, pueden ser sustancias puras, y
- los ***liotrópicos*** (de lios, solvente), que se forman cuando una sustancia con ciertas características se mezcla con un solvente, con o sin calentamiento.

El descubrimiento de un estado intermedio de la materia (el estado cristalino líquido) se le acredita a un botánico Austríaco, Friedrich Reinitzer, en el año de 1888 [1] Reinitzer sintetizó una sustancia cristalina orgánica, el benzoato de colesterilo, y observó que al calentar esta sustancia cristalina a 145.5 ºC se volvía un líquido turbio, iridiscente y viscoso. Cuando la temperatura alcanzaba 178.5 ºC, éste se convertía en un líquido fluido transparente. A ambas temperaturas los cambioS eran acompañados de abruptos cambios en el volumen de la sustancia y de una fuerte absorción de calor. Al disminuir la temperatura, estas transiciones se revertían. Lo más interesante, era que la sustancia cambiaba su color gradualmente de rojo a azul a medida que la temperatura aumentaba, y de azul a rojo cuando disminuía. Ya que esta reversibilidad dejaba fuera la posibilidad de una degradación química debido al aumento de la temperatura, Reinitzer concluyó que el benzoato de colesterilo manifestaba tres distintas fases.

Como suele suceder, previamente otros investigadores habían observado distintos efectos de color al enfriar derivados del colesterol justo encima del punto de fusión, pero no los asociaron con un nuevo fenómeno.

Buscando ayuda del físico Otto Lehmann, a la sazón *Privatdozent* en Aachen, le escribió el 4 de marzo de 1888. Intercambiaron cartas y muestras. Lehman examinó los fluidos e informó la presencia de cristalitos. Reinitzer consultó también a su colega vienés von Zepharovich quien también indicó que el fluido intermedio era cristalino. Reinitzer presentó sus resultados, dando crédito a Lehman y von Zepharovich, en una reunión de la Sociedad Vienesa de Química el 3 de mayo de 1888.

Los experimentos de Reinitzer sugirieron por primera vez la posibilidad de un estado de la materia intermedio entre el sólido y el líquido, y éste debía poseer propiedades de ambos estados. A dicha fase intermedia se le llamó *cristal líquido*. Lo aparentemente contradictorio y caprichoso de esta definición suscitó el escepticismo de los científicos de aquel tiempo, entre ellos Nerst, Rotarski, Tamman y Wulf, quienes formularon argumentos termodinámicos negando la posibilidad de la existencia de tal estado. Sus objeciones fueron después desacreditadas porque su teoría (basada en la teoría de emulsiones) fue incapaz de explicar las propiedades cristalino- ópticas observadas en los cristales líquidos.

A principios del siglo XX Vorländer dilucidó los principios moleculares estructurales necesarios en una sustancia para la formación de cristales líquidos. Aunque relativamente raros, en 1990 se conocían unos 6000 compuestos que presentan diversas fases cristalino líquidas, y muchos presentan más de una en sucesión. La clasificación y terminología de los cristales líquidos se debe a Friedel, quien, basándose en propiedades estructurales, los clasificó en tres grandes grupos: esmecticos, nemáticos y colestéricos (el nombre de este último se lo dio Otto Lehmann en 1904)

Luego de su descubrimiento accidental y de haber descrito tres importantes características de los cristales líquidos colestéricos, la existencia de dos puntos de fusión, la reflexión de luz polarizada circularmente y la rotación de la dirección de polarización de la luz, Reinitzer abandonó el estudio de las mesofases, que continuó Lehman. Éste se dio cuenta de que había encontrado un nuevo fenómeno e hizo un estudio sistemático. Publicó sus resultados en agosto de 1889 en el *Zeitschrift für Physikalische Chemie* [2].

El trabajo de Lehman fue continuado y expandido significativamente por el químico alemán Daniel Vorländer, que desde el comienzo del siglo XX hasta su jubilación em 1935, sintetizó muchos de los cristales líquidos conocidos. Sin embargo, los cristales líquidos no eran populares entre los científicos y permanecieron como curiosidades de laboratorio por aproximadamente 80 años [3].

El término cristal líquido es intrigante y confuso, pero esta designación es realmente una forma de describir este particular estado de la materia. Los términos, cristal líquido, líquido cristalino, mesofase y fase o estado mesomórfico, se emplean indistintamente para describir el estado de la materia que posee un orden molecular y las propiedades ópticas de un sólido, así como las propiedades que tienen los líquidos de fluir bajo esfuerzos de corte. Este estado de la materia exhibe propiedades tanto de un sólido como de un líquido, así como algunas propiedades que son intermedias entre las dos. Además, puede mostrar propiedades que son únicas. Por ejemplo, su ordenamiento estructural puede ser modificado por campos magnéticos y eléctricos. Los cristales líquidos colestéricos (como el benzoato de colesterilo) pueden cambiar de color [4] cuando se someten a un cambio de la temperatura.

Estas propiedades únicas que presentan los cristales líquidos han permitido desarrollar aplicaciones tecnológicas novedosas y útiles. Algunos ejemplos de estas aplicaciones son: las pantallas de cristal líquido de bajo consumo de corriente eléctrica que se usan en las televisores, en las calculadoras y en los relojes digitales; el uso en medicina de los cristales líquidos colestéricos como sensores de temperatura y en termografía para la detección de tumores subcutáneos.

Estas propiedades también han permitido su uso en materiales para la construcción de ventanas que pueden hacerse opacas o transparentes a voluntad, mediante la aplicación de un campo eléctrico. Se han utilizado también como detectores de radiación electromagnética, en holografía y en interferometría.

Los cristales líquidos poliméricos pueden ser utilizados para la fabricación de fibras ligeras y de resistencia mecánica excepcional como el Kevlar, desarrollado por Dupont, que se utiliza en los chalecos antibalas.

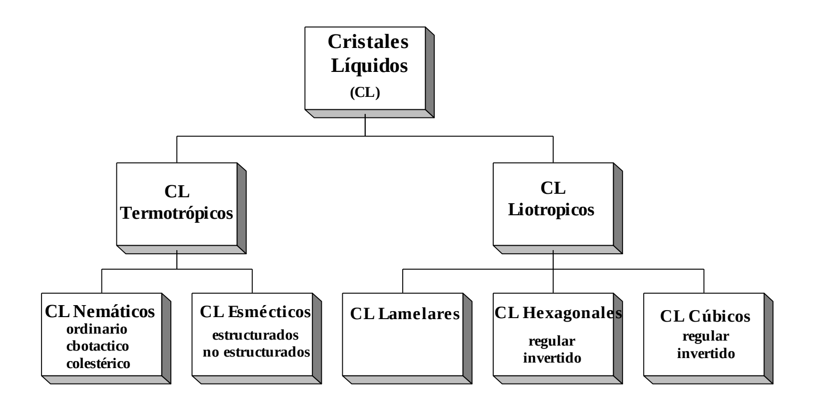
Además, los cristales líquidos son buenos solventes para muchos compuestos orgánicos y esto los hace útiles en cromatografía, en el estudio de cinética de reacciones y en espectroscopía.

CLASIFICACIÓN DE CRISTALES LÍQUIDOS.

Los cristales líquidos se clasifican en dos grandes categorías: termotrópicos y liotrópicos. Ambos sistemas exhiben polimorfismo, esto es, pueden existir más de un tipo de fases cristalinas líquidas (ver Tabla 2.I). Los primeros se obtienen aumentando la temperatura de ciertas substancias orgánicas, y los segundos por la disolución de la mayoría de los surfactantes en un solvente apropiado.

TABLA 2.I

Polimorfismo de cristales líquidos



CRISTALES LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS.

Si bien los cristales líquidos termotrópicos no son objeto de este estudio (salvo los producidos por anfifilos puros), su clasificación es también válida con los liotrópicos, así como la interpretación de sus propiedades. En el estado sólido cristalino, las fuerzas intermoleculares de atracción y repulsión logran dominar el incesante y caótico movimiento térmico de las moléculas individuales existente en el estado líquido isotrópico y dan lugar a un alineamiento constante y regular, que constituye la red cristalina normal. Cuando se suministra energía térmica a este conglomerado, la amplitud de los movimientos vibracionales aumenta y llega un momento en el que la red cristalina no puede absorber ya, como conjunto, la amplitud de las vibraciones moleculares, y se liberan algunas moléculas de su periferia para restaurar el equilibrio de fuerzas en su interior. A partir de ese momento, cualquier aumento de energía térmica da lugar a una liberación correspondiente de moléculas con energía en exceso: se ha alcanzado el punto de fusión.

Las moléculas liberadas se mueven caóticamente en todas direcciones a merced del incremento de energía térmica: han pasado al estado líquido o líquido isotrópico. Si se añade más calor, la temperatura ya no aumenta; se mantiene constante hasta que la red cristalina se funde por completo (ver figura 2.1). En cambio una sustancia mesógena, presenta varias fases intermedias a diferencia de una sustancia común (figura 2.1).

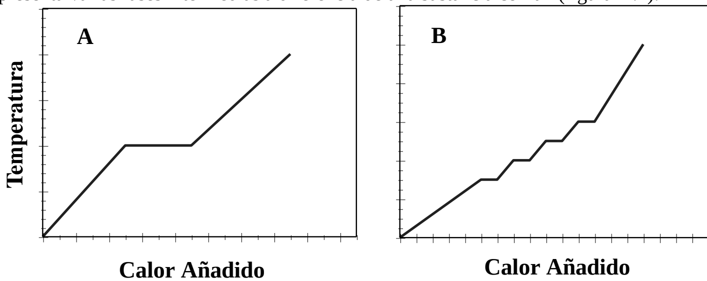


Figura 2.1. A: Transición de un sólido cristalino al líquido isotrópico: una sustancia cristalina normal presenta un solo cambio de fases. B: Un mesógeno presenta varias fases intermedias y varios puntos de fusión.

Los tres tipos de mesofases formados por compuestos puros son llamadas nemática (del griego νημα, *nema*, hilo), esméctica (del griego *smegma*, jabón), y colestérica, distinguidas sobre la base de estudios ópticos. La mesofase

colestérica puede ser considerada como un tipo especial de mesofase nemática. Estas mesofases existen dentro de un intervalo de temperatura separado por transiciones de primer orden desde un sólido regular hasta un líquido isotrópico. Las mesofases generalmente existen únicamente en un corto intervalo de temperatura que está definido por calores de transición pequeños. Las impurezas en los compuestos que forman este tipo de mesofases, pueden tener una gran influencia sobre las propiedades y temperaturas de transición de las mesofases.

Algunos lineamientos generales acerca de la geometría de las moléculas que favorecen la formación de cristales líquidos termotrópicos se establecen a partir de una molécula hipotética, representada por

A X B

La mayoría de los compuestos mesógenos tienen núcleos aromáticos que son polarizables, planos y rígidos; el grupo central (X) en la molécula que contiene un enlace múltiple o un sistema de dobles enlaces conjugados, o involucra una dimerización de grupos carboxílicos; el grupo central (X) conecta dos anillos bencénicos constituyendo un núcleo en forma de tabla o cilindro de la molécula; la longitud de la molécula debe ser más grande que su diámetro (suponiendo una geometría cilíndrica); un grupo polar fuerte cerca del centro de la molécula y a lo largo del eje molecular, generalmente aumenta la tendencia a la cristalinidad líquida; grupos polares débiles (A o B) en los extremos de la molécula aumentan también la cristalinidad líquida.

Ha sidp identificada una gran cantidad de mesofases. Las propiedades de estas mesofases y las condiciones en donde son estables dependen del tipo de sistema que se considera. Aquí se delinea únicamente las estructuras más típicas sin dar detalles precisos de su formación. A continuación se presenta una breve descripcion general de las mesofases nemática ,esméctica, y colestérica.

Mesofase Nemática

Esta mesofase es más parecida a los líquidos isotrópicos que a la fase sólida. Es la que presenta el menor orden molecular. En luz polarizada se puede ver fácilmente en muestras gruesas, estructuras filiformes móviles. En una mesofase las moléculas orgánicas calampíticas (de cálamo, varilla[8], v. Figura 2.2) no tienen orden posicional, pero se autoalínean obteniendo un orden de alineación de largo alcance con sus ejes largos aproximadamente paralelos [5] manteniendo esa orientación las moléculas están libres para moverse y sus centros de masa están distribuidos al azar como un líquido común. Muchos CL nemáticos son uniaxiales, pero algunos son biiaxiales, significando que además del orden orientacional hay algún orden a lo largo de un eje secundario. [6]. Los CL nemáticos pueden ser alineados por campos eléctricos o magnéticos.

[8] Cálamo es la parte inferior de la pluma de un ave, que es córnea, hueca y dura, y por donde va inserta en la piel, de allí la segunda acepción: pluma para escribir, ya sea hecha con el cañón de una pluma de ave, con una caña tallada o con cualquier otro material.

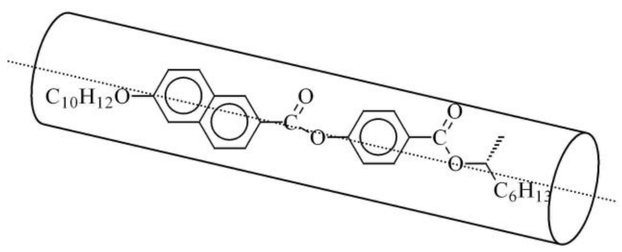


Figura 2.2: molécula de estructura calamítica.

El alineamiento molecular clásico en una mesofase nemática se muestra en forma esquemática en la Figura 2.3.

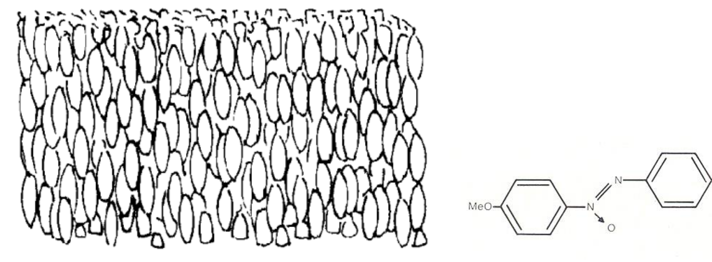


Figura 2.3: izquierda: estructura de una mesofsase nemática, y derecha: estructura típica de un compuesto nematógeno termotrópico, 4-4' dimetoxiazoxibenceno.

El término nemático proviene de defectos topológicos en forma de hilos observados en estas mesofases, que son formalmente llamadas "disclinaciones"[9]. Los CL nemáticos también exhiben defectos topológicos tipo erizo[10].

Los ejes de todas las moléculas son esencialmente paralelos unos a otros. Este alineamiento y orientación produce un material altamente birrefrigente (Figura 2.4), $\eta^{\parallel} \neq \eta^{\perp}$ donde η es el índice de refracción de la luz polarizada en paralelo o perpendicular, respectivamente. Los cristales líquidos nemáticos exhiben birrefringencia positiva ($\Delta\eta = \eta^{\parallel} - \eta^{\perp}$), indicando que el eje óptico de la fase nemática coincide con la dirección preferida del eje molecular. La orientación de las moléculas en un cristal líquido nemático es incompleta debido al movimiento térmico.

---

[9] En cristalografía una disclinación es un defecto lineal en el cual es violada la simetría rotacional. Por analogía en cristales líquidos es un defecto en la orientación del director mientras que una dislocación es un defecto en el orden posicional.

[10] Un espacio topológico erizo consiste en una serie de espinas que se juntan en un punto.

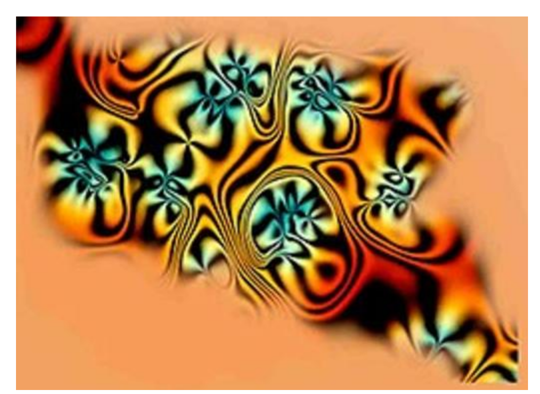


Figura 2.4: Textura de un cristal líquido nemático. [7].

Para estudiar la estructura de la mesofase se introdujo un vector unitario adimensional *n* llamado el *director*, que representa la dirección de la orientación preferida de las moléculas en las proximidades de cualquier punto. Debido a que no hay polarización física a lo largo del eje del director, *n* y *-n* son totalmente equivalentes [8]. El director local nemático es también el eje óptico local, y está dado por al promedio espacial y temporal de los ejes largos moleculares.

Una medida del grado de alineamiento es obtenida por una determinación del parámetro de orden, S, que involucra un parámetro de orden tensorial para describir el orden orientacional de una merofase, aunque generalmente es suficiente un parámetro de orden escalar, por medio de la siguiente expresión para moléculas de forma cilíndrica:

$$S = (1/2)(3 \cos \theta - 1) \qquad (2.1)$$

donde θ es el ángulo entre el eje molecular y el director del material nemático. Para un alineamiento perfecto de moléculas paralelas con la de referencia, S = 1; para una fase isotrópica, S = 0; y para un alineamiento perpendicular S = 1/2. El parámetro de orden puede ser medido experimentalmente con una serie de métodos, *e.g*. diamagnetismo, birrefringencia, dispersión Raman, resonancia nuclear magnética y resonancia electrónica paramagnética [9].

Mesofase esméctica.

De las nueve estructuras esmécticas conocidas, ocho tienen un arreglo molecular empaquetado en estratos o paredes (Figura 2.5).

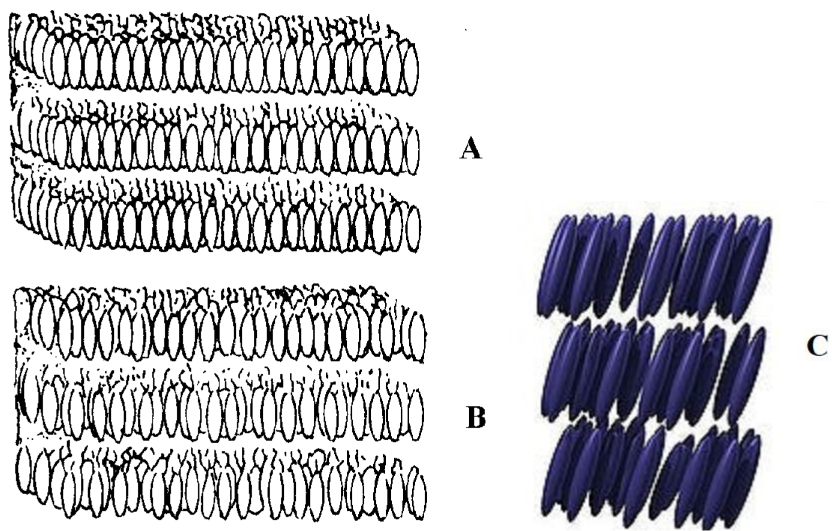


Figura 2.5: estructura de las fases esmécticas A, B y C. En el CL esméctico A las moléculas están organizadas dentro de las capas, con los ejes perpendiculares al plano en la B están desorganizadas y enla C están inclinadas con respecto a la normal a la capa.

El estudio de difracción de rayos-X de la mesofase esméctica A (Figura 2.5) da evidencia que el arreglo molecular en la mayoría de estas estructuras está ordenado en estratos (o capas superpuestas) bien definidas, que fluyen deslizándose unas sobre otras. La mesofase esméctica aparece a temperaturas menores que la nemática, tiene propiedades fluidas y es más viscosa que las otras mesofases. De acuerdo a esto, los cristales líquidos esmécticos pueden ser estructurados (forman una red cristalina bidimensional) y no estructurados (las moléculas se sitúan al azar dentro de la capa, aunque sus ejes moleculares guardan una orientación predominante). La variación de sus ejes moleculares da lugar a una clasificación adicional: esmécticos ortogonales (los ejes moleculares son perpendiculares al plano de las capas) y esmécticos no ortogonales (en los cuales la orientación del eje molecular ocurre a un ángulo diferente).

Hay muchas fases esmécticas diferentes, todas caracterizados por diferentes tipos y grados de de orden posicional y orientacional [8, 10].

Elevando la temperatura de los cristales líquidos termotrópicos resulta en una progresiva destrucción del orden molecular. Así, por ejemplo, la mesofase esméctica B tiene más orden molecular que una esméctica C, y ésta a su vez, más que una estructura nemática. Para un compuesto que exhibe mesofases esmécticas A, B, C, y una fase nemática, el orden de estabilidad es

sólido $\leftrightarrow$ esm. A $\leftrightarrow$ esm. B $\Rightarrow$ esm. C $\leftrightarrow$ nemático $\leftrightarrow$ líquido isotrópico

Mesofase Colestérica.

Las mesofases colestéricas tienen el mismo orden orientacional que las mesofases nemáticas pero difieren en la textura y en el arreglo molecular (Figura 2.6). El empaquetamiento típico en la mesofase colestérica es helicoidal (de

forma de escalera de caracol). En forma cualitativa, este empaquetamiento molecular puede ser representado por capas de moléculas superpuestas que difieren en un ángulo de rotación con respecto a la anterior. El paso p de la hélice y, consecuentemente, el color de reflexión de la hélice, depende fuertemente de la temperatura. Usualmente el paso decrece cuando la temperatura aumenta y las bandas de reflexión se corren a longitudes de onda más cortas (hacia el azul).

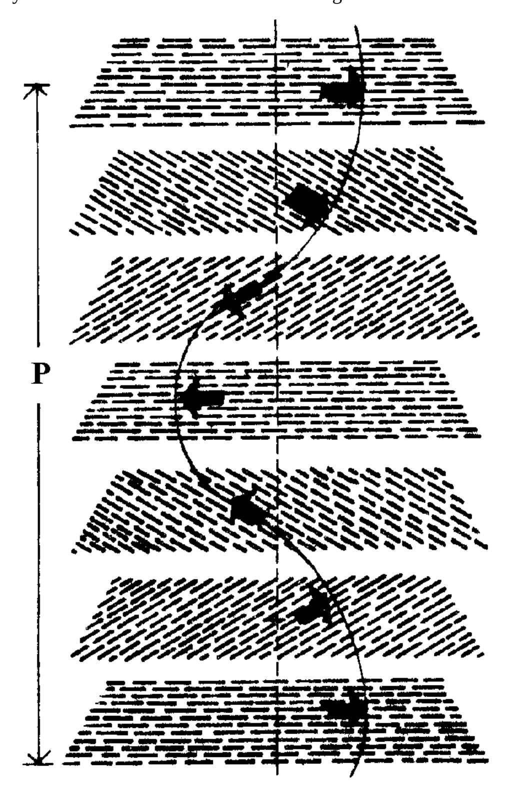


Figura 2.6: esquema de la ordenación en una fase colestérica.

La fase colestérica también se llana ***fase quiral nemática***. Sólo moléculas quirales

[11] pueden dar lugar a esta fase (Figura 2.7). Esta fase exhibe una torsión de las moléculas perpendicular al director (que es el eje de la hélice) con las moléculaparalelas al director. El ángulo finito de desplazamiento angular entre moléculas adyacentes es debido a su empaquetamiento asimétrico, que resulta en un orden quiral de largo alcance.

Figur 2.7: ejemplo de molécula quiral, propionato de colesterilo, un generador de mesofase termotrópica colestérica.

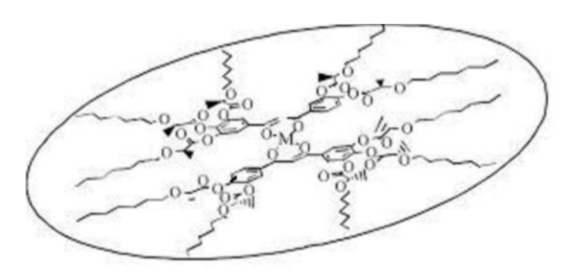
En la fase esméctica C* (el asterisco indica una fase quiral), las moléculas tienen orden posicional en una estructura en capas (como en las otras capas esmécticas) con las moléculas inclinadas en un ángulo finito con respecto a la normal de la capa. La quiralidad induce un torcimiento finito azimutal de una capa a la siguiente, produciendo un torcimiento espiralado del eje molecular a vlo largo de la normal a la capa [8, 10, 11**]** Los cristales líquidos colestéricos tienen la propiedad única de que reflejas la luz circularmente polarizada cuando es incidente a lo largo deleje de la hélice, y elípticamente polarizada cuando es oblicua a él [12].

La fase azul

Las fases azules son un tipo especial de mesofase que aparece en el muy estrecho intervalo de temperatura entre una mesofase quiral nemática y una líquida isotrópica. Tienen una estructura regular cúbica tridimensional de defectos con períodos de red de varios cientos de nanómetros, y entonces sufre reflexiones de Bragg en el intervalo de luz visible, correspondiente a la red cúbica.

Mesofass discóticas

Moléculas discóticas como la de la Figura 2.8 se pueden orientar en forma similar a una capa conocida como la fase nemática discótica. Si los discos se empaquetan en columnas, la fase es llamada discótica columnar. Las columnas a su vez se pueden organizar en arreglos rectangulares o hexagonales. También hay fases fases discóticas quirales similares a la fase quiral nemática.



[11] En química una molécula o ión es llamado quiral si no puede ser superpuesto a su imagen especular por cualquier combinación de rotaciones, translaciones y algunos cambios conformacionales. Esta propiedad geométrica es llamada quiralidad. El término es derivado del griego arcaico χείρ (*cheir*), mano, que es el ejemplo clásico de un objeto con esta propiedad.

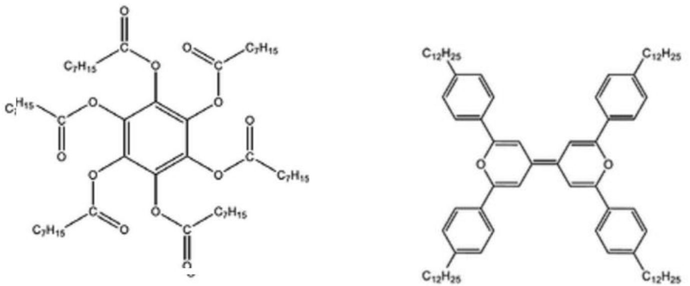


Figura 2.8: Arriba: configuración molecular en forma discótica [13]. Abajo: ejemplo de dos moléculas discóticas, izquierda: benceno 1,2,3,4,5,6-hexail hexaoctanoato , derecha; 2,2’,6,6’ tetrakis(4-dodecilfenil)-4-4’ bipiranildona.

Las mesofases discóticas se dividen en dos grandes grupos: Nemática (N_D): se caracteriza por tener una estructura similar a la mesofase nemática calamítica, pero constituida por unidades con forma de disco. Columnar (Col): se caracteriza por el apilamiento de las moléculas en una disposición columnar. Dependiendo de la disposición de las columnas, se distinguen diferentes tipos de mesofases columnares. Algunas de ellas son nemática columnar (N_{Col}), columnar hexagonal (Col_h) y columnar rectangular (Col_r) (Figura 2.9)

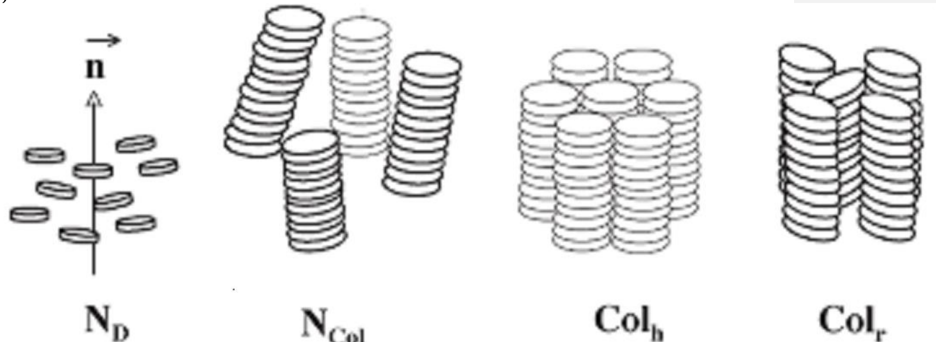


Figura 2.9: Representación esquemática del comportamiento molecular de los tipos de mesofase discótica. Un disco representa una molécula. N_D nemático discótico, N_{col}: nemático columnar, Col_h: columnar hexagonal, Col_r: columnar rectangular [14].

MESOFASES LIOTRÓPICAS.

Otra forma de pasar del líquido isotrópico al sólido cristalino es el camino liotrópico (del griego λν ϖ: lio, disolver). Este camino surge de la interacción de moléculas con doble afinidad (polar y no polar) con un solvente apropiado en cantidades progresivas. Los sistemas liotrópicos, en principio formados por solo dos componentes, se presentan en sistemas formados por moléculas tensoactivas y un solvente, generalmente agua, así como en soluciones de algunos polímeros.

Los anfifilos pueden formar tanto cristales líquidos liotrópicos como termotrópicos.

Las mesofases de sistemas con surfactantes

Las mesofases laminar (a veces llamada ***neat*** en literatura anglosajona) y hexagonal (ídem, ***middle***) que aparecen en sistemas de anfifilos difieren considerablemente en plasticidad. La fase laminar, aunque no es un líquido móvil, es lo suficientemente fluida como para ser bombeada, mientras que la hexagonal, a pesar de contener aproximadamente el doble de agua que la laminar, es de consistencia sorprendentemente rígida. Su

identificación a veces es difícil, especialmente cuando están mezcladas con otras fases. Debido a su alta viscosidad, es a veces imposible separarlas. Aún en el microscopio de luz polarizada, su identificación no ha sido fácil, debido a que bajo criterios clásicos, ambas fases son esmécticas **[15-18]**. Sin embargo, su aspecto en el microscopio de luz polarizada es suficientemente distinto como para poderlos identificar. Para comenzar, ***la fase hexagonal muestra imágenes ("texturas") no geométricas que no son vistas con fase laminar. Esta a su vez muestra texturas planares que no muestra la hexagona***l **[19]**. También hay importantes diferencias sistemáticas aún entre las texturas cónicas focales en base a las cuales se estableció la naturaleza esméctica de ambas mesofases.

Existen además en los sistemas de anfifilos, ***mesofases nemáticas***. Las texturas nemáticas han sido estudiadas extensamente en sistemas termotrópicos. Las texturas nemáticas de los sistemas anfifílicos tienen las mismas características.

El método microscópico hace posible entonces identificar no sólo fases separadas sino también mezclas de éstas.

Los cristales líquidos pueden ser ópticamente uniaxiales o biaxiales, como los cristales sólidos, pero tienen propiedades ópticas únicas y muestran características diferentes en películas delgadas bajo el microscopio de luz polarizada. La razón es la existencia de una variedad de estructuras microscópicas que corresponden a una variedad casi ilimitadamente grande de deformaciones. Esas características están relacionadas con la estructura molecular del cristal líquido. Estas relaciones fueron usadas con éxito por Friedel para deducir la estructura molecular de mesofases simples. Muchas de las características de texturas estáticas están ahora bien comprendidas y muchas de ellas fueron explicadas por Lehman y Friedel a comienzos del siglo XX **[20]**.

MESOFASES QUE APARECEN EN LOS SISTEMAS ANFIFILO - AGUA

Cuando se agrega agua a un anfifilo, en función de la concentración y de la temperatura, aparecen diversas fases cristalinas liquidas. En lo que sigue se dará una imagen de éstas en el orden en que aparecen cuando se va disminuyendo la concentración. La ubicación de los distintos tipos de fases puede verse en el diagrama de fases de la figura 2.10, perteneciente al sistema tetradecanoato de sodio / agua.

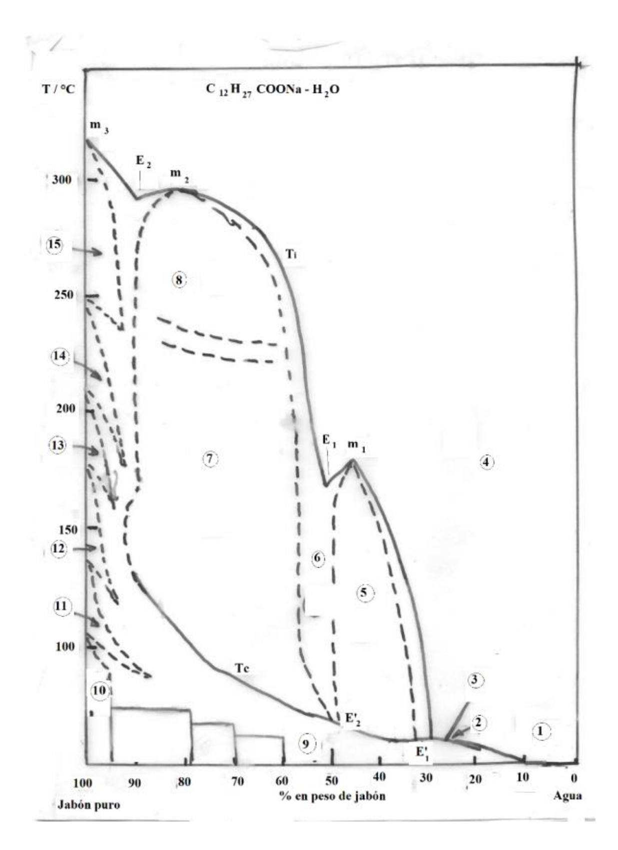


Figura 2.10; Diagrama de fases del sistema miristrato de sodio – agua (compuesto a partir de datos de las referencias 21-23). T_c: temperatura de fusión del sólido hidratado. T_i: temperatura de desaparición de la anisotropía óptica. Las curvas límites llenas han sido determinadas con certeza, las punteadas son menos definidas. 1: solución molecular; 2: punto de Krafft, 3: dependencia de la CMC con la temperatura, 4: solución micelar isotrópica, 5: mesofase hexagonal o *middle soap*, 6: mesofases intermedias, 7: mesofase laminar o *neat soap*, 8: mesofase superlisa (*superneat*), 9: coagel con líquido madre diluido, 10: supercoágulo (*supercurd*), 11: mesofase subcerosa o *subwaxy*, 12: mesofase cerosa o *waxy*, 13: mesofase supercerosa o *superwaxy*, 14; mesofase sublisa o *subneat*, 15: mesofase lisa o *neat*.

Mesofases laminares

La mesofase laminar más común es la que McBain llamó "*neat soap*". Está formada por laminillas de espesor aproximadamente igual a dos veces la longitud de la molécula, con los grupos polares hacia afuera en contacto con capas acuosas (**Figura 2.11**) Aparece a contenidos de anfifilo bastante altos, 70-90 % en peso. Muchos anfifilos dan esta fase a relativamente bajos contenidos de agua, mientras que otros, como los ácidos n-alcano fosfónicos y surfactantes de doble cola, la presentan ya en sistemas muy diluidos **[24]**.

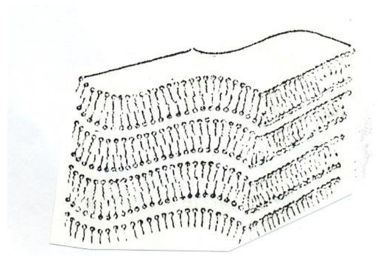


Figura 2.11: Estructura de la fase laminar (L).

La fase "*neat*" puede estar en equilibrio, vía zonas bi- o trifásicas, con casi cualquier otra fase que aparece en los sistemas acuosos de anfifilos. Presenta una ***consistencia semilíquida y mucosa*** a través de su región de existencia, independientemente de su composición. Se han medido viscosidades entre 10 y 100 Pa.s (1 a 10 poise). La sustancia es ***ligeramente traslúcida*** y ópticamente anisotrópica. El examen microscópico entre polaroides cruzados muestra ***texturas en mosaico como planares*** **[25]**. ***En algunos casos aparecen numerosas unidades esféricas, principalmente ópticamente positivas, y estrías aceitosas***. Estas texturas son todas típicas de fases esmécticas **[26,27]**. ***Cuando el sistema es heterogéneo, los islotes de "neat" aparecen como bastoncillos. Se puede orientar por frotamiento entre porta y cubreobjetos*** **[28]**, presentando grandes zonas uniaxiales **[28]**. En este caso, ***las laminillas tienden a orientarse paralelas a la superficie*** (v. **Figura 2.12**), ***por ejemplo, del portaobjetos, de las burbujas, etc., y miradas con luz paralela, normal a las laminillas, aparece como no birrefringente***.

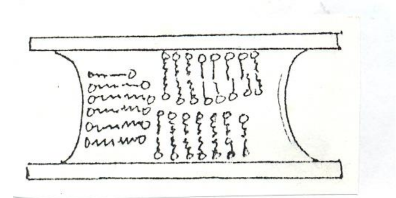


Figura 2.12: Orientación de las laminillas de fase laminar por las superficies.

Aunque las cadenas dentro de las laminillas poseen un arreglo esencialmente fluido, este carácter líquido es restringido por el anclaje terminal de las cadenas hidrocarbonadas por los grupos polares en las caras hidrofílicas de las laminillas bimoleculares. Esta restricción es posiblemente la principal fuente de birrefringencia de la fase *neat*. Otra posible fuente de birrefringencia es la orientación de los grupos polares y/o las moléculas de agua en la interfase hidrocarburo - agua. Con anfifilos n-alquílicos, es de esperar que la orientación predominante de las cadenas sea perpendicular al plano de las laminillas, y consecuentemente forma un cristal líquido con el eje óptico normal a los planos de las laminillas **[29]**.

Los pocos anfifilos que existen en mesofase laminar en estado anhidro, como el caso del undecano - 3 sulfato de sodio, se transforman en forma continua en la fase *neat* cuando se les agrega agua.

En los anfifilos cristalinos, para que se forme la fase *neat* debe haber una cantidad mínima de agua, más o menos la necesaria para que se hidraten completamente los contraiones, es decir, 2-3 moles de agua por mol de jabón, en los de potasio, 5 a 6 en los de sodio y 7 u 8 para los de litio **[30.-34]**. Cuando crece la temperatura, el requerimiento mínimo decrece ligeramente, paralelamente al decrecimiento de la hidratación de los iones. Los anfifilos catiónicos requieren menor cantidad de agua, variando de uno a otro, por ejemplo, para los cloruros de alquil amonio primario y secundario, oscila en 1.3 - 1.9, para los cloruros de alquiltrimetilamonio, entre 0.5 y 0.8 [25].

Existen dos tipos de comportamiento con el agregado de agua, el "***expansivo***" y el "***no expansivo***". En los sistemas "***expansivos***" el agua agregada se acumula en las capas de agua entre las laminillas, produciendo un aumento del espaciado entre éstas, es decir, un hinchamiento monodireccional. En este tipo, el espesor de la capa hidrocarbonada y el área disponible por grupo polar no depende del contenido de agua, es decir, no se incorpora agua entre las moléculas de anfifilo. Se ha encontrado este efecto en muchos anfifilos hinchables, como varios monoglicéridos, monolaurato de etilénglicol y los dialquilsulfosuccinatos Aerosol OT y Aerosol MA.

El tipo "***no expansivo***" se encuentra primariamente entre los anfifilos iónicos (jabones de sodio, potasio, rubidio, cesio, alquilsulfatos y sulfonatos de sodio y varias sales de alquilamonio). En estas fases *neat,*

la incorporación del agua resulta en un marcado aumento del área disponible por cabeza polar, S, y una pequeña reducción del espesor de la capa hidrocarbonada. Por ejemplo, para el oleato de potasio a 20 °C, el área crece de 0.33 a 0.40 nm^2 y el espesor decrece aproximadamente de 3.1 a 2.7 nm. Las moléculas de agua entran entre las moléculas de anfifilo, las apartan, con lo que el espesor de la capa disminuye y compensa el aumento del espesor de la capa de agua. Esto se debe obviamente a la hidratación de los grupos cabeza, ya que parece por ejemplo, el aumento del área depende de la naturaleza de éste y la temperatura, pero no del número fe átomos de carbono en la cadena hidrofóbica n_C **[35-37]**. También depende del tamaño del contraión. El máximo valor de S hallado en fase *neat* de jabones alcalinos es de 0.40 a 0.45 nm^2 (comparar con 0.28-0.30 nm^2 de una monocapa de ácido graso densamente empaquetada sobre solución 3 M de NaCl y pH = 10-12, o 0.184-0.22 nm^2 a pH menor que 9).

Las colas hidrocarbonadas están empaquetadas muy densamente **[25]**.

Algunos anfifilos no iónicos también dan la fase *neat*, como los del tipo éter de polioxietilén glicol.

En algunos casos existen dos fases laminares, una de baja temperatura y otra de alta, con texturas diferentes, y hay una pequeña entalpía de transformación entre una y otra. La transición es de primer orden.

Cuando S es aproximadamente dos veces la sección de la cadena hidrocarbonada, el área se hace incompatible con la estructura laminar, y entonces un nuevo agregado de agua conduce a la formación de nuevas fases.

La estructura laminar ha sido confirmada por microscopia electrónica y el método de congelado y fractura (*freeze-fracture*) (V. Figura 2.13).

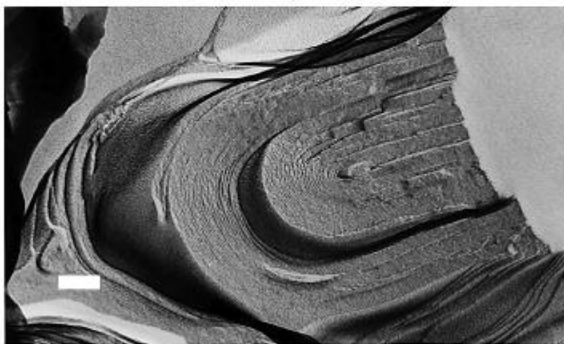
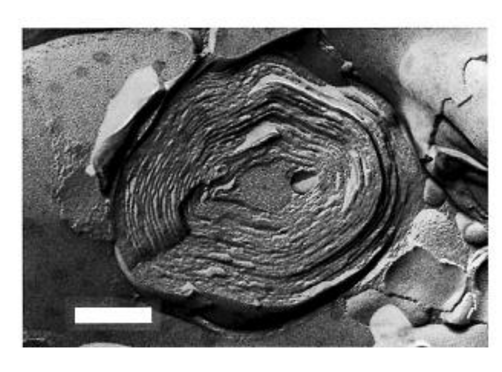


Figura 2.13: Mesofase laminar con defectos confocales, microscopía electrónica de transmisión mediante el método de congelado y fractura. La barra corresponde a 100 nm [38].

Las mesofases laminares están normalmente asociadas a la formación de vesículas y liposomas, V. Figura 2.14.



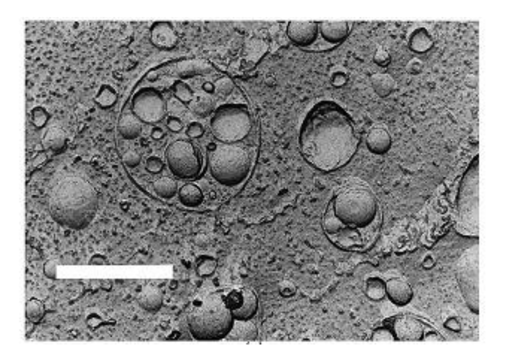


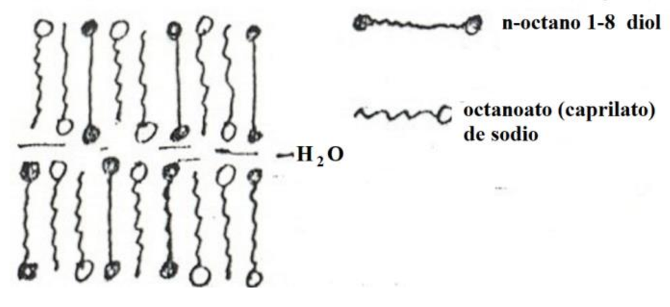
Figura 2.14: Vesículas multilamelares, izquierda: dodecil-PEG-23-eter, colesterol y agua, la barra corresponde a 200 nm, derecha: barra de 1 μm, microscopía electrónica de transmisión mediante el método de congelado y fractura [38].

Mesofases laminar monomolecular

Esta mesofase, denominada D por Ekwall, es un caso más bien raro, en que la capa tiene una sola molécula de espesor (Ver **figura 2.15 izquierda**). Se ha determinado en un sistema ternario compuesto por caprilato de sodio, n-octano 1-8 diol y agua. El alcohol bifuncional produce la estructura en cuestión que puede verse en la figura 2.15. Esta estructura también aparece en sistemas binarios con anfifilos α-ω disustituídos[12], por ejemplo, los α - ω alcanodiolatos **[35, 39, 40]**, como puede verse en la **figura 2.15 derecha**.

La apariencia y consistencia de esta capa es similar a la fase *neat* común.

En el sistema ternario el espesor de la monocapa está regulado por el dialcohol, y se considera con los grupos polares del jabón están orientados alternadamente hacia las interfases opuestas. El valor de S en promedio es de 0,26 a 0,29 nm^2, ligeramente mayor que en la fase *neat* ordinaria en sistemas ternarios de jabones y monoalcoholes. Las cadenas hidrocarbonadas están estrechamente empaquetadas. La relación jabón/ dialcohol varía en esta fase entre 2 y 3. Sólo los dialcoholes α - ω de cadena larga dan estas estructuras.



[12] Los anfifilos α-ω con dos grupos polares terminales se suelen denominar bolaanfifilos, por similitud con las boleadores de dos bolas.

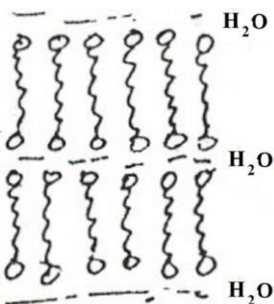


Figura 2.15: izquierda: Mesofase laminar monomolecular. Derecha: Mesofase laminar monomolecular de α - ω alcanodiolato.

Las sales de potasio y rubidio de diácidos grasos α - ω se han estudiado en sistemas acuosos **[25, 40]**, y aparece solo una mesofase monocapa entre la región acuosa isotrópica y el surfactante cristalino. La cantidad de agua en esta fase va de 50 a 70 %. La estructura es la de la **figura 2.15 derecha** con las cadenas hidrocarbonadas en estado líquido. A bajo contenido de agua, el espesor de las capas de anfifilo es algo menor que la longitud de la cadena de jabón extendida y decrece algo cuando aumenta el contenido de agua, incrementándose a la vez el área interfacial por cabeza polar, llegando a ser tan grande como 0.32-0.49 nm^2, lo que indica que mucho del agua está localizada entre los grupos polares.

Variaciones de este tipo se han hallado en sistemas de lípidos biológicos con bajo contenido de agua **[41]**.

FASES INTERMEDIAS

Aumentando la cantidad de agua, se produce una serie de fases intermedias, entre la *neat* laminar y la "*middle*" de varillas o hexagonal. Algunas de estas fases son isotrópicas. Antiguamente se creía **[42]** que en esta región intermedia había una mezcla de *neat* y *middle*. Algunas de estas fases intermedias son de varillas y otras de discos. Aparecen en algunos anfifilos y no en otros, y no todas en el mismo sistema.

Fase middle o hexagonal deformada

Tiene una textura parecida a la *middle* o hexagonal normal, siendo indiferenciable de ésta por observación con luz polarizada **[43]**, pero es más viscosa. La disposición de las moléculas es en forma de cilindros de sección elíptica dispuestas en una red bidimensional ortorrómbica, en vez de hexagonal como en la hexagonal verdadera **[25, 44]**, como se ve en la **figura 2.16. 2.6**.

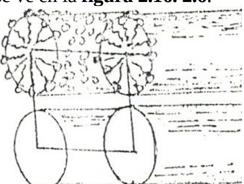


Figura 2.16: Fase hexagonal deformada

Fase rectangular

También es de elementos cilíndricos. La red bidimensional tiene dimensiones distintas en las dos direcciones perpendiculares a los ejes de los cilindros. La red compatible con los datos de difracción de rayos X es la formada por cilindros paralelos de sección transversal rectangular en un arreglo bidimensional ortorrómbico (**Figura 2.17**). El contenido de agua es muy bajo, y mucha de ella debe estar encerrada con los grupos polares, pero es suficiente para formar una capa continua alrededor de los cilindros **[25, 43, 45-47]**. El sistema oleato de potasio- agua a 20 °C tiene una región de existencia de esta fase que va del 60 al 66 % en peso de jabón. Está en equilibrio con la fase *middle* en la dirección de mayor contenido acuoso y con la *neat* en la de mayor concentración de jabón. El área interfacial calculada por grupo hidrofílico, S, está entre 0.54 y 0.56 nm^2.

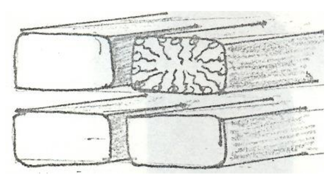


Figura 2.17: Fase rectangular.

Fase hexagonal compleja

Esta fase, según Luzzatti y col. **[43, 45-7]**, seria una forma de transición de la estructura laminar, compuesta de tubos huecos (como spaghetti) ordenados en una red bidimensional hexagonal (V. **figura 21.8**), aunque otros autores **[31, 34]** no pudieron aislarla, encontrando en su lugar una mezcla de fase rectangular y *neat*.

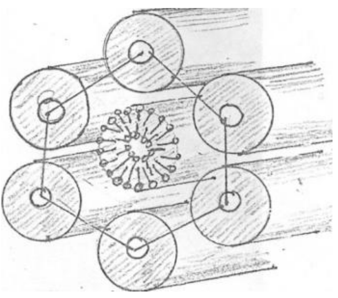


Figura 2.18: Fase hexagonal compleja según Luzzatti y col. **[43, 45-7]**,

Personalmente PCS cree muy improbable la estructura tubular, concepto compartido por otros autores **[48]**, y esta estructura no concuerda con los resultados de RMN de ^{23}Na.

Una propuesta alternativa es que sea una estructura hexagonal deformada, de modo que los cilindros se reparten sobre una red en forma de paralelogramo, como muestra la **Figura 2.19**. Los cilindros tendrían un sección elíptica de baja excentricidad.

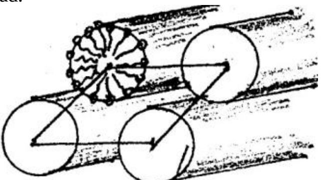


Figura2.19: Estructura hexagonal compleja alternativa.

En todos los casos, las varillas se mantienen ordenadas por las repulsiones electrostáticas entre las cabezas polares, en los anfifilos iónicos, y por las capas de hidratación en los no iónicos. Dada la baja concentración de agua, debe tener injerencia en la estabilización de la estructura la formación enlaces de hidrógeno que unen varillas vecinas, lo que reduce la repulsión entre éstas y las tiende a acercar.

Por ejemplo, con dodecil sulfato de sodio, en esta fase en la que el 60 % es anfifilo, toda el agua está asociada de una forma u otra con el surfactante, ya que se calcula que cada molécula de anfifilo se une aproximadamente a 8-9 moléculas de agua (incluyendo la hidratación del ión sodio).

Los enlaces de hidrógeno entre varillas pueden mirarse como provenientes de la interacción de las capas de hidratación de las mismas, causando un ajuste que compensa en parte la repulsión electrostática **[49]**. Obviamente, esta interacción es dinámica, y posiblemente sólo el 10 % del agua esté al mismo tiempo involucrada en ella **[49]**.

Esta contribución adicional de los enlaces de hidrógeno explica por qué esta forma intermedia tiene mayor resistencia a fluir que la hexagonal común. Esta última fluye fácilmente a lo largo del director (que es paralelo al eje de las varillas), llevando a las varillas a deslizarse unas sobre otras.

A diferencia de la hexagonal, que tiende a alinear unas varillas paralelamente a la superficie de vidrio

en el microscopio óptico, la fase hexagonal compleja no lo hace, sugiriendo que la energía libre de Gibbs de interacción varilla - varilla es menor que la interacción varilla - superficie, lo que puede deberse a los enlaces de hidrógeno intervarillares.

Fase cubica o viscoisotrópica **[25, 50, 51]**

La existencia de esta mesofase con simetría cúbica parece muy dependiente del número de átomos de carbono de la cadena, n_C, y de la naturaleza del contraión. Por ejemplo, se ha encontrado con cloruro de alquiltrimetilamonio - agua con $n_C = 8$, 10 y 12, pero no con otros valores de n_C u otros contraiones. También se detectó en sistemas terciarios.

La mesofase cúbica es isotrópica. Ha sido detectada también en forma invertida (es decir, con la fase hidrocarbonada continua, con los grupos polares y el agua hacia adentro y las colas hidrocarbonadas hacia afuera como un pompón). Entre polaroides cruzados, aparece en forma de zonas negras, ocupando a veces toda la preparación. Su dominio de existencia es por lo general más bien limitado. La razón molar agua/anfifilo parece caer entre límites muy estrechos.

Son geles extremadamente rígidos, claros y transparentes, y no muestran birrefringencia. El análisis de difracción de rayos X indica que poseen simetría cúbica, pero no se ha determinado aún si son de caras centradas, cuerpo centrado o cúbica primitiva **[28, 46, 52-56]**, aunque en algunos casos se ha aceptado como más probable la centrada en el cuerpo **[41, 54, 57]**. En algunos casos, cuando se someten a tensiones, pueden mostrar una birrefringencia difusa.

La arista de la celda es de 5.56 nm para $C_{11}COOK$, 6.41 nm para $C_{13}COOK$ y 7.04 nm para $C_{15}COOK$ **[58]**, y 6.98-6.66 nm para bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) **[46]**.

Luzzatti y col. **[58]** sostienen que está formada por micelas esféricas estrechamente empaquetadas, en un medio continuo de agua, la cual, por otro lado, estaría completamente unida al anfifilo formando capas de hidratación de los grupos polares. Estas esferas estarían algo aplastadas en la zona de contacto con las otras, dando dodecaedros. Las esferas se tocan unas con otras **[52]**, como se ve en la **Figura 2.20.** Este tipo de cristal líquido cúbico se muestra en la microfotografía electrónica de la Figura 2.21. En la misma figura se muestran otras dos estructuras de mesofases cúbicas propuestas en literatura.

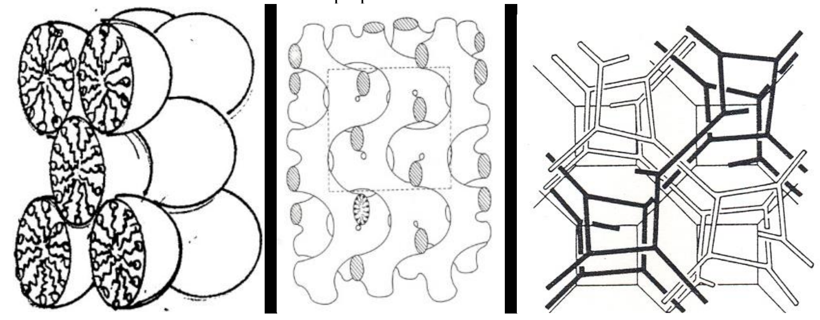


Figura 2.20: Estructuras propuestas para la mesofase cúbica.

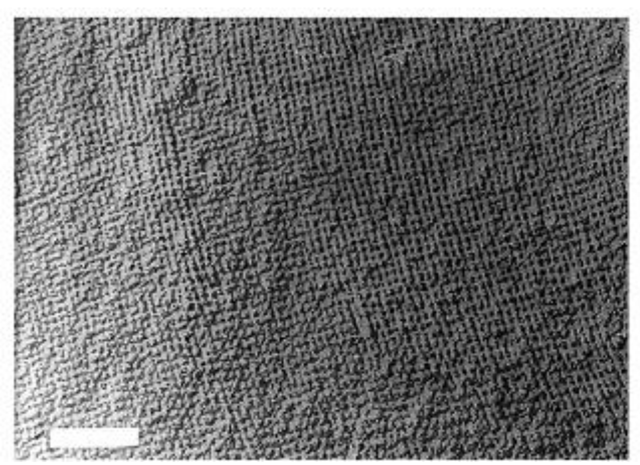


Figura 2.21: Cristal cúbico tipo I. La barra indica 100 nm. Microfotografía electrónica de transmisión y método de congelado - fractura [38].

Hay algunas variantes de la fase cúbica. El valor de S cae entre 0.50 y 0.51 nm^2 para bromuros de amonio cuaternario y 0.41 nm^2 para los cloruros.

Por lo general las membranas celulares son bicapas derivadas de la mesofase laminar con inclusiones de proteínas, polisacáridos y otras sustancias, pero al menos en un caso, las arqueobacterias, parece estar formada por una mesofase cúbica (Figura 2.22).

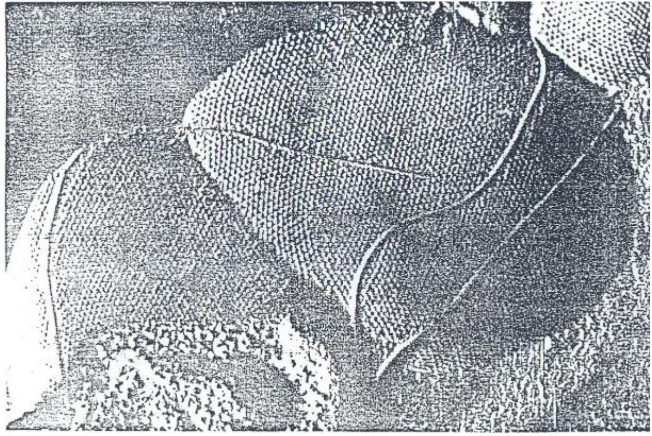


Figura 2.22: Pared celular de una *archœobacteria metanogena*, con estructura de cristal líquido cúbico. Tiene capacidad catalítica que reemplaza a algunas enzimas. Comparar con la Figura 2.21.

***Mesofases de discos* [25, 59]**

La primera mesofase de discos fue observada en dodecanoato (laurato) de potasio anhidro **[61]** y es estable entre 200 y 215 °C.

El decilsulfato de sodio produce micelas discoidales normales, de aproximadamente 3.8 nm de espesor y más de 100 nm de diámetro, en un medio acuoso continuo, separadas entre sí unos 9-10 nm (v. **figura 2.23**). No fue detectado orden posicional importante entre las micelas **[61,62]**, aunque hay un cierto orden posicional que depende del tamaño y naturaleza del recipiente que contiene las muestras.

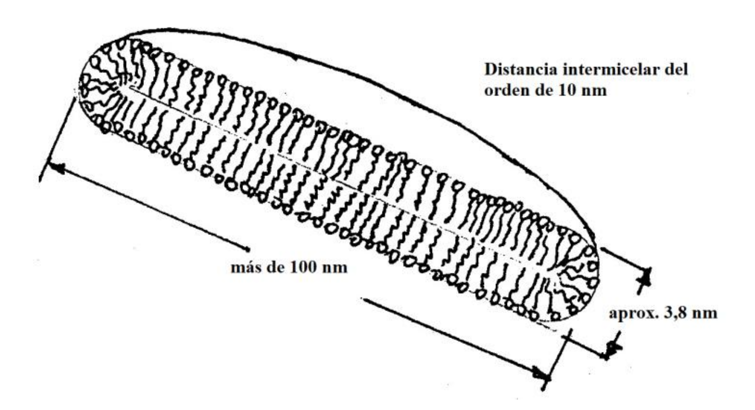


Figura 2.23: Micela discoidal en una mesofase de discos. **[61,62]**,

El diámetro de los discos crece con el aumento de la concentración del electrolito. También depende de la composición del medio. Así, el agregado de 1-decanol a la mesofase de discos de dodecanoato de potasio hace que crezca el diámetro medio de los discos. También, al aumentar el contenido de agua, se reduce el diámetro de los discos. Cuando se llega al punto en que la fase de discos está en equilibrio con la fase isotrópica, el diámetro medio es del orden de 53 nm, mientras que en el medio de la región de existencia el diámetro medio es del orden de los 90 nm.

FASE HEXAGONAL NORMAL (FASE MIDDLE)

La mesofase llamada "*middle*" por su descubridor, McBain, aparece a temperaturas y concentraciones apropiadas justo encima del límite superior de la región de la solución micelar. Es un cristal líquido anisotrópico, birrefringente, inmiscible en laminar y de más bajo contenido de anfifilo. A altos contenidos de agua, está en equilibrio con la solución acuosa micelar en zonas bi o trifásicas. A mayores concentraciones de anfifilo, está en equilibrio con sólido cristalino, con laminar o con alguna fase intermedia, dependiendo de la temperatura y de la naturaleza del anfifilo **[25]**.

La fase hexagonal es un gel rígido, con viscosidades de hasta 200-450 Pa.s (20-45 Poise), casi plástica, conserva su estado viscoso hasta la temperatura a la cual se transforma en solución isotrópica **[28]**. Esta viscosidad hace que el estado "*middle soap*" sea cuidadosamente evitado durante la fabricación de jabón, por la dificultad que implica su manipulación **[63]**. Es una mesofase del tipo nemático **[59]**, semitransparente, anisótropa, birrefringente, que bajo observación con microscopio de luz polarizada muestra una textura angular o en forma de abanico. A veces se observan formaciones nebulosas, frecuentemente combinadas con estrías finas **[28, 64]**. La estructura, analizada por difracción de rayos X, indica la existencia de largas varillas cilíndricas, de longitud indeterminada, dispuestas en un arreglo hexagonal centrado bidimensional (v. **figura 2.24**). Al diluir, las varillas se van separando **[65]**. Esta es una fase biaxial, uno de cuyos eje óptico cae a lo largo de los cilindros **[35, 43, 45, 66-68]** y el otro perpendicular a ellos.

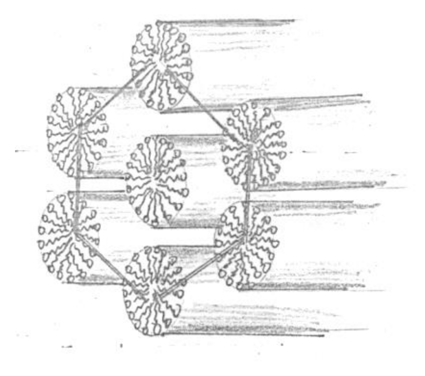


Figura 2.24: Fase hexagonal normal.

La Figura 2.25 muestra la estructura de la mesofase hexagonal, observada al microscopio electrónico.

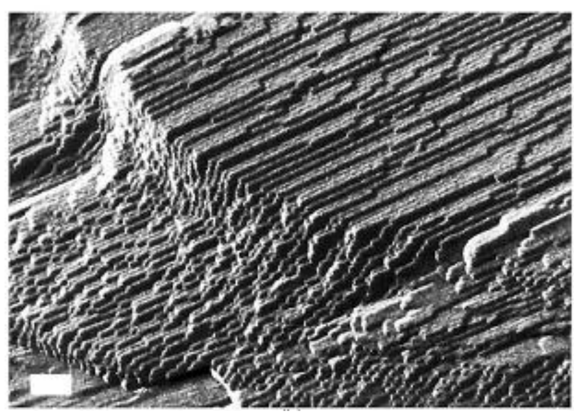


Figura 2.25: Mesofase hexagonal, microscopía electrónica de transmisión mediante el método de congelado y fractura. La barra corresponde a 100 nm [38].

El interior de los cilindros es fluido (se presenta la banda típica de los hidrocarburos líquidos a 0,45 nm en los difractogramas de rayos X), con moléculas dispuestas radialmente. Los cilindros suelen alinearse entre porta y cubreobjetos, paralelos a las superficies vítreas. Están separados por un medio continuo acuoso.

El diámetro de las fibrillas es algo menor que el doble de la longitud de la molécula de anfifilo y disminuye con la dilución, como consecuencia de la creciente separación entre grupos polares.

Hay una clara relación entre el dominio de existencia de la región hexagonal y la estructura molecular del anfifilo. En una serie de sistemas binarios anfifilo - agua, con anfifilos de cadena lineal y el mismo grupo polar, la región de existencia de la fase se traslada a mayores contenidos de agua al aumentar n_C.

Cuando se pasa a la solución micelar, los agregados son prácticamente idénticos a los de la fase hexagonal, sólo que más cortos **[30, 32, 69, 70]**. La transición hexagonal - solución micelar ocurre cuando la fracción en volumen de la sustancia hidratada desciende de un cierto valor critico **[25]**, más chico cuanto más asimétrica es la molécula **[71-75]**. Para jabones de n_C entre 6 y 12, cuando crece n_C, la región superior de existencia de micelas se desplaza de 2.8 a 1.7 m, mientras que la fracción en volumen de anfifilo hidratado va de 0.85 a 0.70 **[77]**. Por ejemplo, para jabones de sodio, el límite mas bajo de existencia de la fase hexagonal es: C_{11}COONA: 1.42 m; C_{13}COONa: 1.2 m; C_{15}COONa: 0.95 m y C_{17}COONa 0.69 m a 100 °C.

El tipo de hidratación diferente de los haluros de alquilamonio cuaternario, con respecto a los anfifilos aniónicos - debido a la formación de estructuras del tipo "***clatrato***" en el grupo amonio cuaternario, que producen una fuerte hidratación, en la cual los iones pueden unirse a las moléculas de agua- promueve una fácil formación de estructuras cilíndricas. Además, la carga eléctrica más difusa permite una mayor aproximación de las cabezas polares. Consecuentemente, los anfifilos catiónicos forman micelas cilíndricas a concentraciones más bajas que los aniónicos. Sin embargo, la transición a la fase hexagonal depende solamente de la fracción en volumen del material micelar hidratado.

El contenido de agua de la fase hexagonal varía entre límites amplios, dependiendo de la composición del sistema y de la estructura del anfifilo. Es normalmente tan alto que permite que los cilindros tengan sección perfectamente circular. Cuando crece la concentración y la fracción en volumen de sustancia agregada hidratada llega a 0.91, la sección transversal de las varillas tiende a hacerse hexagonal. En algunos sistemas con anfifilos con cadenas relativamente cortas, la fase hexagonal está realmente en ese estado, en el límite con la región laminar o neat **[31, 39, 70]**.

La densidad superficial de carga es relativamente baja, una unidad e cada 0.4-0.5 nm^2 en la hexagonal de caprilato (octanoato) de sodio - agua a 20 °C. La conductividad de la fase indica iones sodio móviles **[25]**, aunque están unidos a la capa de carboxilato **[30, 77]**. Para los jabones de cadena larga, la densidad superficial de carga es menor, del orden de e cada 0.6 nm^2, lo que indica que la unión de contraiones es firme. Lo mismo es válido para anfifilos catiónicos **[35, 75]**.

DOMINIO DE EXISTENCIA DE LAS MESOFASES EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

Cuando la temperatura se lleva por debajo de T_c, en algunos sistemas no hay cambio directo de las mesofases hexagonal y laminar al anfifilo cristalino sólido sino una transición a un estado intermedio - una fase "gel"-. La temperatura a la cual ocurre esto crece cuando disminuye el contenido de agua.

Las fases laminar de los jabones alcalinos pueden por lo regular persistir hasta los 250-350 °C, y la hexagonal hasta 130-230 °C, temperatura a la cual el sistema se transforma en una solución isotrópica. Esta temperatura depende del contenido de agua y aumenta al aumentar n_C. También depende del contraión, por ejemplo, es ligeramente más alta para jabones de potasio que para los correspondientes de sodio. En los catiónicos, además, crece al aumentar la sustitución del nitrógeno: así en los cloruros de dodecil, dodecilmonometil, dodecildimentil y dodeciltrimetil amonio, la temperatura máxima a la cual la fase hexagonal se transforma en solución isotrópica crece de 100 a 170 °C, mientras que para la laminar, los dos productos intermedios tienen máximos más bajos (160 y 170 °C), mientras que los dos extremos tienen más altos (270 y 280 °C, aproximadamente).

De las fases normales intermedias, la isotrópica existente entre la fase laminar y la hexagonal se transforma a la misma temperatura que la hexagonal, mientras que las otras lo hacen por debajo de 100 °C.

En anfifilos no iónicos, del tipo polioxietileno, la temperatura límite superior de las mesofases está siempre por debajo del punto de turbidez (o punto de nube, *cloud point*) (aunque algunas lo hacen muy cerca de él), temperatura a la cual el sistema se vuelve turbio y se separa en dos fases líquidas, debido a la deshidratación de las cadenas polioxietilénicas. La temperatura límite superior depende de n_C y del número de unidades OE, habiéndose informado valores entre 20 y 80 °C. En este caso, la fase laminar es ligeramente más estable que la hexagonal al cambio de temperatura.

Al aumentar la temperatura, la hidratación de los grupos polares y de los contraiones decrece, frecuentemente desplazando los límites de existencia de las fases acuosas hacia regiones de menor contenido de agua **[34, 72,78]**. Este decrecimiento gobierna la estabilidad de las mesofases liotrópicas acuosas **[25]**.

En algunos casos, la reducción del área por grupo polar debido a la deshidratación puede sobrepasar el aumento de S debido al crecimiento de la temperatura, y así promover la formación de una fase invertida (que también puede ser cristalina líquida). Algunas de éstas han sido detectadas.

FASES QUE APARECEN AL CALENTAR ANFIFILOS ANHIDROS

Los cristales simples, en los cuales las fuerzas de unión son esencialmente isótropas, funden a una única temperatura, la cual provee una indicación cualitativa de la fuerza de esos enlaces. Sin embargo, los cristales de anfifilos están unidos por fuerzas que son marcadamente diferentes: ion – ion, ion - dipolo, o dipolo – dipolo, a veces enlaces de hidrógeno en la zona polar, de van der Waals - London en la parte apolar. Estas sustancias rara vez funden directamente del cristal al líquido isotrópico, sino que lo hacen a través de una o mas fases estables intermedias, de tipo cristal liquido o mesomorfo termoltrópico.

Quienes demostraron primero la existencia de estas fases fueron Vold y Vold **[79, 80]**, que estudiaron miristrato (tetradecanoato) de sodio anhidro y encontraron las fases denominadas por ellos subcerosa (*subwaxy*), cerosa (*waxy*), supercerosa (*superwaxy*), subnítida (*subneat*) y nítida (*neat*). Esta última no debe confundirse con el "*neat soap*", mesofase que aparece en los sistemas anfifilo - agua. Las transiciones, para el anfifilo mencionado, aparecen a las temperaturas siguientes:

	113°C		135°C		176°C		204°C		257°C		312°C	
sólido cristalino	↔	subwaxy	↔	waxy	↔	superwaxy	↔	subneat	↔	neat	↔	líquido isotrópico

Posteriormente se hicieron numerosos trabajos que confirman la existencia de estas mesofases y en algunos casos han agregado alguna otra. No todos los anfifilos presentan la totalidad de estas fases. Algunas están presentes y otras no, dependiendo de la naturaleza del grupo cabeza, del contraión y de la longitud de la cadena hidrocarbonada **[81]**.

La nomenclatura actual es más bien caótica. Luego de la nomenclatura dada por Vold y Vold, basada en la posición en el diagrama de fases y el aspecto macroscópico externo, se han propuesto otras, basadas en la estructura cristalina, como "estructura laminar lábil", "estructura de discos", "estructura de cintas", etc. Las transiciones entre estas fases son perfectamente reversibles **[82]**.

En algunos casos, la estructura mesomórfica ocurre a temperatura ambiente, como en el caso del

Aerosol OT (di-2-etilhexil sulfosuccinato de sodio), que existe en la fase cristalina líquida hexagonal inversa a 20 °C, fase que es estable hasta los 160 °C **[83]**, o el Aerosol MA (di-2-etilhexil acetato de sodio) y otros, en los que la falta de cristalinidad sólida obviamente se debe a la ramificación de las cadenas.

Fases de cintas

Las fases *subwaxy*, *waxy* y *subneat*, son estructuras de cintas, indistinguibles a simple vista. Son considerablemente traslúcidas. Con luz polarizada son levemente iridiscentes, algo granulares, predominantemente doradas. En cambio, la fase *subneat* tiene un color limón muy pálido y es más plástica que la fase *waxy*. La estructura vista al microscopio polarizante es más gruesa, con colores de polarización de variados matices brillantes **[79]**.

El estudio infrarrojo indica **[84]** que las cadenas hidrocarbonadas comienzan a flexionarse y retorcerse, cuando se produce la transición cristal $\rightarrow$ *subwaxy*. Ya en la región *subwaxy*, hay muchos grupos metileno rotando libremente alrededor de los enlaces C-C. La transición *subwaxy* $\rightarrow$ *waxy* ocurre con la destrucción de la estructura cristalina de la parte apolar del compuesto, apareciendo en estado "líquido". Consecuentemente, el anfifilo está protegido en este momento de la fusión completa por la estructura cristalina de la parte polar.

En la observación de los difractogramas de rayos X, los espaciados largos aparecen nítidos, pero los cortos son difusos **[85]**. Su interpretación correcta fue realizada principalmente por Skoulios y col. **[81,82, 86- 91]**. Todas estas fases muestran una estructura de mallas elementales prismáticas ortorrómbicas de longitud indefinida, ensambladas según una red bidimensional rectangular centrada (**Figura 2.26**).

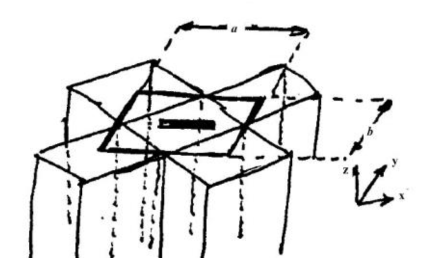


Figura 2.26: Forma de ensamblaje de las cintas en la malla prismática ortorrómbica. [83].

Los grupos carboxílicos de las moléculas de jabón están localizadas en doble capa, en una región polar de ancho finito y longitud indefinida (**Figura 2.27 izquierda**), en forma de cintas que contienen al núcleo de las mallas prismáticas ortorrómbicas, mientras que las cadenas parafínicas "líquidas" llenan el espacio entre bandas (**Figura 2.27 derecha**).

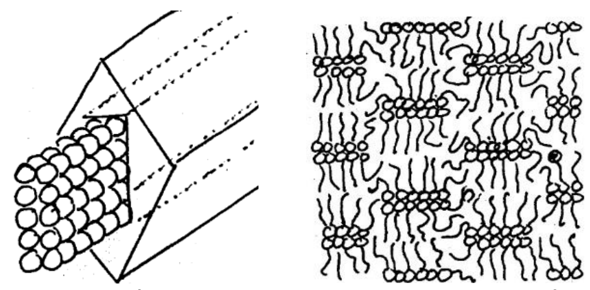


Figura 2.27: izquierda: Disposición de los grupos polares en las cintas. Derecha: Configuración esquemática de las moléculas en un plano xoy perpendicular al eje de las cintas [83].

Las distintas fases se diferencian entre si por el ancho de las bandas y los parámetros cristalográficos *a* y *b*. Para tener una idea del ancho de las cintas, en los jabones de litio, es del orden de 3.1 nm para el estearato (octadecanoato) y de 3.6 a 3.1 nm para el palmitato (hexadecanoato) , en las mesofases de menor temperatura **[91]**. Para el oleato de sodio, por ejemplo, *a* = 3.08 nm y *b* = 5.86 nm a 175 °C **[92]**.

A medida que aumenta la temperatura, el ancho de las cintas disminuye. Los grupos polares en las

cintas están colocados en un arreglo compacto, análogo al que existe en los cristales.

La afirmación de que las cadenas están "líquidas" requiere una aclaración. En cada cadena, un extremo está firmemente anclado a la malla iónica, mientras que a medida que se aleja de ésta, crece el desorden y la separación entre ellas, abriéndose en abanico, o como una gavilla de trigo **(figura 2.28)**. Las cadenas son móviles sólo en el extremo libre.

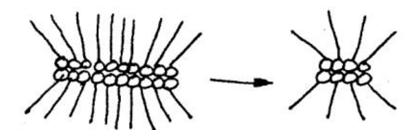


Figura 2.28: Configuración media en gavilla de las colas, y efecto del aumento de la temperatura. Estructura de cintas (83).

En algunos casos las mallas elementales son oblicuas o hexagonales, como en los jabones de potasio. Los jabones de cesio no presentan fases de cintas **[81]**.

Gallot y Skoulios **[90,91,93]** determinaron a altas temperaturas y en jabones de estroncio, una fase de cilindros, en cierto modo relacionada con la de cintas, que también aparece en jabones de metales alcalinotérreos **[94-96]**. Los grupos polares se arraciman en forma de varillas, todas idénticas y cristalográficamente equivalentes, rodeadas de cadenas parafínicas desordenadas. Estas varillas generalmente están empaquetadas en un arreglo bidimensional hexagonal **[83]**.

Por ejemplo, los jabones de estroncio tienen 4,96 iones Sr^{+2} por nm de longitud de la varilla, y en los jabones de calcio hay en la misma longitud 5,32 iones Ca^{+2}. Estos valores son invariantes con la temperatura y la longitud de la cadena hidrocarbonada.

Fases de discos

Algunos jabones presentan una estructura de discos. Se han encontrado en tetradecanoato de potasio, pero no en otros jabones de potasio **[90]**, en jabones de rubidio **[96]**, estroncio **[97]** y algunos de sodio **[81, 88, 98]**. Ocurre a temperatura menor que las fases de cintas, por ejemplo, entre 200 y 215 °C para dodecanoato de potasio **[88]** y entre 119,5 y 143,5 °C para oleato de sodio anhidro **[92]**. Salvo para el dodecanoato de potasio, que entre cuatro fases de cintas exhibe una fase de discos, no se ha encontrado que otros jabones presenten simultáneamente estructuras de cintas y de discos.

La estructura está formada por discos planos (v. **figura 2.29**), dispuestos en los nudos de una red de Bravais ortorrómbica de caras centradas, paralelamente a las caras *a* y *b* de la malla. Las cadenas parafínicas desorganizadas llenan el espacio entre los discos. Por ejemplo, para el dodecanoato de potasio, los parámetros de la red son a = 5.55 nm, b = 2.83 nm y c = 3.27 nm **[88]**.

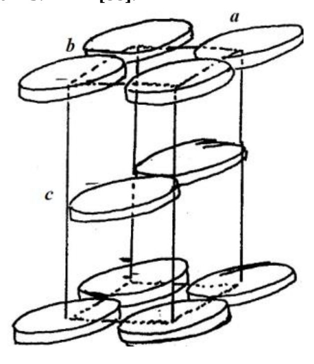


Figura 2.29: Disposición de los discos en la malla ortorrómbica de fases B centrada [88].

El número de moléculas de jabón por disco varia con la temperatura. Así, para tetradecanoato de potasio va de 210 entre 195 y 218 °C, hasta 74 entre 244 y 270 °C **[90]**, aunque en los jabones de calcio y el tetradecanoato y el octadecanoato de estroncio este número no depende de la temperatura (12 y 14 para los dos

jabones de estroncio, respectivamente **[86]**). La superficie disponible por grupo polar, 0,279 – 0,318 nm^2, es cercana a la que poseen en la estructura laminar cristalina (0,246 nm^2), más que a la que existe en la mesofase de alta temperatura, laminar lábil, que es de 0,40 nm^2, lo que indica que los grupos polares están ensamblados en los discos en forma compacta. A medida que aumenta la temperatura, aumenta el desorden de las cadenas parafínicas y la gavilla se abre, como puede verse en la **Figura 2.28**.

La elevación de la temperatura produce también una débil dilatación de los lados *a* y *b* y una ligera contracción del lado *c*, lo que está relacionado con lo anterior: al abrirse las cadenas en forma de gavilla, disminuye el largo efectivo, relacionado con *c*, y aumenta la separación lateral entre discos, relacionados con *a* y *b*.

Cuando crece la cadena, es menor el intervalo de temperatura en el cual existe la fase de discos. Ello sucede porque a medida que aumenta la temperatura, se hace estable la fase laminar lábil. La fusión de las cadenas hidrocarbonadas se hace completa a una temperatura que depende de n_C. Para las mas largas, esto ocurre a unos 270 °C, temperatura a la cual aparece la fase laminar lábil. Por ejemplo, para jabones de sodio, esto ocurre con $n_C = 13$ (tetradecanoato de sodio) **[98, 99]**.

Fase laminar lábil

Un aumento de la temperatura, generalmente por encima de los 240 °C, conduce de la fase de cintas o la de discos a una fase en la cual tanto los grupos hidrocarbonados cuanto los polares están desordenados, adoptando una configuración laminar (v. **Figura 2.30**). Esta fase, llamada *neat*, es muy fluida. Las uniones entre grupos polares son bastante débiles, permitiendo el deslizamiento de unas laminillas sobre las otras. Las propiedades ópticas son las características de los cristales líquidos esmécticos.

Los grupos polares se localizan en dobles capas, en hojas de tamaño indefinido, paralelas y equidistantes, separadas por las cadenas parafínicas en estado líquido (v. **Figura 2.30**). Las hojas pueden deslizarse libremente unas sobre las otras, en su plano. El espesor de las hojuelas disminuye fuertemente cuando la temperatura se eleva. La superficie disponible por grupo polar, S, es del orden de 0,40 nm^2, mucho mayor que en las otras fases mesomórficas y cristalinas, lo que apoya la interpretación de estructura "fundida" de la zona iónica **[88]**. La conductividad se debe principalmente a los contraiones, ya que los grupos polares están aún sujetos a la estructura general **[100]**.

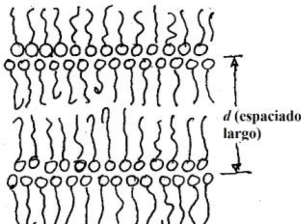


Figura 2.30: Estructura laminar lábil (*neat soap*). iónica **[88]**.

Según Luzzati y col **[94]** todas las estructuras vistas pueden ser consideradas como del tipo laminar. La laminar lábil tendría dos dimensiones de las láminas de tamaño indefinido, las cintas tendrían una sola dimensión de tamaño indefinido y la otra limitada, y los discos tendrían las dos dimensiones limitadas.

LIQUIDO ISOTROPICO

El pasaje a liquido isotrópico constituye la fusión completa del jabón anhidro, que frecuentemente ocurre con degradación del jabón **[86, 101]**. Ocurre a unos 300-350 °C. Requiere una energía muy pequeña porque probablemente el líquido aún permanece muy organizado **[94]**. El examen de rayos X indica que posiblemente se haya producido la ruptura de las láminas de tamaño indefinido de la fase *neat* en laminillas más pequeñas, "micelas". Esto ocurre hasta unos 20 °C por encima de la temperatura de fusión.

EFECTO DE LOS CONTRAIONES

Bajo el efecto del aumento de la temperatura, las cadenas parafínicas tienden al desorden en forma más o menos independiente de la longitud de la cadena. La resistencia a este desorden es ofrecida por los grupos polares, y esta resistencia depende de su ensamblaje más o menos compacto, que depende del ion metálico, lo que explica que el número de formas polimórficas que aparecen es más grande cuanto más pesado es el ión

metálico. Así, los jabones de zinc **[102]** pasan directamente, a aproximadamente 130 °C, del estado cristalino al fundido, no siendo aparentemente la cohesión del grupo polar lo suficientemente fuerte como para permitir la existencia de una mesofase. Los jabones de magnesio y cadmio **[103, 104]** no presentan más que una o dos fases mesomorfas de cintas, que subsisten hasta mas de 350 °C. Estas fases también aparecen en los jabones de estaño **[86]** y de bario iónica **[88]**. **[102]**, en los que también aparece una organización cúbica centrada. Esta misma estructura aparece en un jabón de calcio con cadena no lineal: 7 etilfenil-ω-undecanoato de calcio.

GEL Y COAGEL

El enfriamiento de las mesofases muchas veces no produce la separación del anfifilo cristalino sino de unas fases llamadas "gel" y "coagel", que por posterior enfriamiento o por envejecimiento dan sólidos cristalinos. Su formación depende de diversas circunstancias: la naturaleza del anfifilo, el método de enfriamiento y la falta de gérmenes de nucleación, son algunas. El tipo de contraión también influye: así, los jabones de potasio presentan fase gel, y también los de rubidio y cesio, pero no los de sodio y litio. También presenta fase gel el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HTAB, o CTAB; bromuro de cetiltrimetilamonio) y los ácidos n-alcano fosfónicos **[105]**.

Es una jalea traslúcida, muy rígida, metaestable. Sin embargo, en algunos casos puede ser una fase completamente estable, que por ejemplo puede aparecer en forma espontánea al mezclar a temperatura ambiente agua y jabón **[106]**. Conserva las propiedades de la solución, excepto la fluidez (gel) **[107]**, y en otros casos se forma una masa opaca (coagel).

Coagel

La difracción de rayos X de coagel da líneas características de jabón sólido, independientemente del contenido de agua del sistema **[108]** y se puede considerar como una dispersión de jabón sólido hidratado **[109]**. Secado, da un polvo granular blanco que parece como formado por haces de fibras al microscopio, aún el electrónico (v. Figura 2.31) [110 111]. Son fibras blancas, a veces de varios centímetros de largo, usualmente formadas por fibras que son ultramicroscópicas excepto en su longitud, que forman un fieltro blanco opaco. Pueden ser anhidras pero usualmente contienen agua **[112-114]** y a veces su apariencia macroscópica es granular más que fibrosa, aunque las fibras persisten a nivel microscópico (Figurav 2.31). Se lo llamó antiguamente también "coágulo fibroso" (*curd fibers*) **[110, 111]**. Es estable a temperatura ambiente **[115]**. En el caso de los jabones de sodio, los difractogramas de rayos X indican la existencia de cuatro formas polimórficas **[116]** y los jabones blandos consisten en un ordenamiento aleatorio de cristalillos utramicroscópicos **[117]** de coagel mezclados con solución acuosa diluida **[118]**. Esta es la forma en que se encuentran frecuentemente los productos de jabonería industrial, y la velocidad de disolución y propiedades detergentes de estos productos están relacionadas con su estructura.

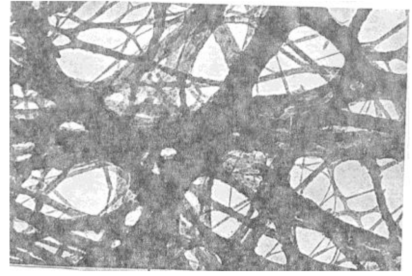


Figura 2.31: Microfotografía electrónica de coagel de dodecanoato de sodio **[**112].

Algo de agua presente en el coagel está libre, retenida por capilaridad en los poros entre las fibrillas **[119]** y algo está integrada a la estructura. La cantidad depende de la humedad relativa **[119]**. Por ejemplo, en hexadecanoato de sodio, parece que es estable la estructura decahidratada $NaP.10H_2O$ **[232]**. El radio promedio de los capilares en el fieltro de fibrillas es, para hexadecanoato de sodio, de 1.1 a 2.5 μm **[121]**.

La cantidad de agua "libre" depende del jabón, por ejemplo, para hexadecanoato de sodio, es libre el agua que excede el 40 % en peso, mientras que para el oleato de sodio, es la que excede del 60 %. Esta agua "libre" funde a 273,16 K, mientras que el resto lo hace a temperaturas inferiores. En muestras con menos del 6 % de agua, no se forma hielo ni siquiera a -30 °C, y el hielo que se separa cuando el contenido de agua es mayor, no deseca a las fibras más que a lo sumo, hasta dejarle un 6 % de agua.

Es particularmente estable un hemihidrato del tipo $2MA.H_2O$ **[122-124]**.

Gel

El gel presenta difractogramas muy diferentes de los que presenta el coagel **[125]**.

En razón de la rigidez del gel, la cristalización es muy lenta y parcial, de modo que el coagel de hecho es un conglomerado de fibras cristalinas impregnadas de gel. La obtención de un gel rigurosamente excento de cristales depende de la naturaleza del catión y de la proporción agua - jabón en la mezcla **[126]**.

Visto en el microscopio de luz polarizada, el gel presenta texturas distintas de las de las mesofases de las cuales proviene, con zonas fuertemente birrefringentes en forma de bastoncillos (*bâtonnets*), rodeados de zonas difusas.

La mejor manera de diferenciar al gel de la fase mesomorfa es por difracción de rayos X **[127]**.

La estructura del gel es laminar, formada por un apilamiento de hojas planas, paralelas y equidistantes, y de gran extensión comparada con el espesor. El espesor es el de una molécula de anfifilo completamente estirada **[127]** (ver **Figura 2.32**). El difractograma de rayos X muestra una banda difusa alrededor de los 0,3 nm, que indica que el agua contenida en el sistema es líquida, y otra a 0,41 nm, que refleja la organización de las moléculas de jabón en una simetría muy elevada. Este espaciado es igual al medido para la forma hexagonal de las parafinas **[128]**. Las cadenas parafínicas son entonces rígidas y paralelas, aunque con un alto desorden rotacional y probablemente también un bastante alto desorden traslacional paralelamente a las cadenas.

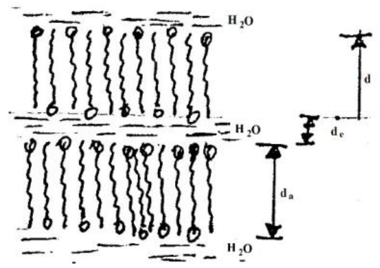


Figura 2.32: Estructura del gel.

Consecuentemente, las moléculas están dispuestas normalmente a la superficie de la lámina, con las cabezas polares alternadas, en cada cara de la lámina (ver **Figura 2.32**) y las cadenas dispuestas en un arreglo hexagonal bidimensional, vistas desde una de las caras **[106,127]** (ver **Figura 2.33 izquierda**). Esta estructura es la de los geles de jabones de potasio y cesio, mientras que los de rubidio presentan dos rayas a 0,41 y 0,38 nm, que indican que la disposición de las cadenas es ortorrómbica. Se trata de una distribución bidimensional rectangular centrada, como la que se muestra en la **Figura 2-33 derecha [106]**.

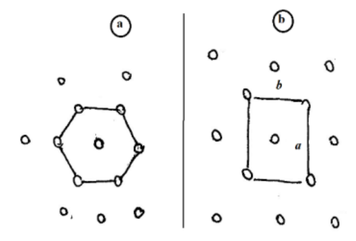


Figura 2.33: izquierda: Representación esquemática del ensamble de las cadenas hidrocarbonadas vistas desde arriba de la lámina, en arreglo hexagonal bidimensional. Derecha Distribución esquemática de las cadenas hidrocarbonadas en un arreglo rectangular centrado.

La longitud d_a (**Figura 2.32**) crece regularmente en 0,215 nm cada átomo de carbono agregado a la cadena, en perfecto acuerdo con lo previsible, mientras que d_e, a una temperatura dada, es independiente del jabón considerado, disminuye ligeramente al aumentar la temperatura y crece continuamente al aumentar el tenor de agua. Su valor mínimo es de 0,8 nm para octadecanoato de rubidio y 0,74 nm para hexadecanloato de rubidio, lo que corresponde a aproximadamente 5 moles de agua por mol de jabón. Para octadecanoato de cesio,

el valor de d_e mínimo es de 0,68, correspondiendo a cuatro moléculas de agua por molécula de jabón.

Según el tipo de jabón, el gel existe entre la temperatura ambiente y unos -5 a -6 °C. Para temperaturas menores, el agua cristaliza y fija al sistema en su estado "gel" **[106]**.

La formación del gel es una solución de compromiso al conflicto entre la tendencia a separarse de los grupos polares ionizados y la tendencia a cristalizar de las cadenas hidrocarbonadas, que están por debajo de su punto de fusión.

Para tenores de agua elevados, el gel deja de ser transparente y homogéneo, y se comporta como un tactoide[13], ya no es una fase simple. Un fenómeno parecido se observa en geles acuosos de virus del mosaico del tabaco **[129]**. El sistema resulta en este caso una mezcla de una fase coloidal concentrada y una solución diluida finamente dispersadas una en la otra. Las hojuelas pierden su equidistancia, y el agua adicional no se reparte más uniformemente entre ellas, sino que se forman "bolsas" cuyo volumen aumenta con el agregado de agua, produciendo finalmente la disolución completa de la estructura laminar **[127]**, pudiendo finalmente dar una solución micelar (si se está por encima del punto de Krafft) **[**Figura 2.33 izquierda) Representación esquemática del ensamble de las cadenas hidrocarbonadas vistas **130]**.

ESTRUCTURA CRISTALINA

Consideraciones generales

La forma externa o hábito de un cristal depende del desarrollo relativo de las diferentes caras, y puede variar con las condiciones de cristalización, pero los ***ángulos diedros que forman las caras entre si son siempre constantes.*** Por consiguiente, la medida de esos ángulos es una parte importante del estudio de los cristales.

Además de los ángulos, la ***simetría*** constituye otra de las propiedades importantes de los cristales. Existen varios tipos de simetría, cuyo estudio excede las necesidades de este trabajo. A los fines ilustrativos, se indican los tres más sencillos.

Un ***plano de simetría*** es un plano imaginario que situado en el cristal lo divide en dos partes tales que una es la imagen especular de la otra a través del plano.

Un ***eje de simetría*** es una línea alrededor de la cual se puede girar el cristal de modo que al girar un ángulo $2\pi/n$ presente exactamente el mismo aspecto. Si n = 1 (una vuelta completa) se trata del caso trivial que existe en todos los cristales. Si n = 2 (al girar 180° se repite el aspecto original) se trata de un eje ***binario o doble o diagonal.*** Si el giro es de 120° (n = 3) se trata de un eje ***trigonal o ternario.*** Si se observa el mismo aspecto cada 90° (n = 4) es un eje ***cuaternario o tetragonal.*** Si esto ocurre cada 60°, es un eje ***senario o hexagonal.***

Un ***centro de simetría*** es un punto tal que toda línea recta que pase por él intercepta la superficie del cristal a igual distancia en ambos sentidos.

El número total de elementos de simetría depende del tipo de cristal.

Sistemas cristalinos

Sobre la base de consideraciones geométricas y de simetría, se han encontrado 32 clases de simetría cristalina diferentes, que pueden agruparse conveniente en siete sistemas cristalinos.

Estos sistemas se caracterizan por el número de ejes geométricos (3 o 4), por los ángulos entre esos ejes y por los segmentos unitarios de esos ejes. Cuando se tienen tres ejes, se los denomina *a*,*b* y *c* (que corresponderían a las direcciones x, y y z). Los ángulos son α (entre *b* y *c*), ß (entre *a* y *c*) y γ (entre *a* y *b*) (V. **Figura 2.33)** Las longitudes elementales se denominan también *a, b* y *c*.

---

[13] Tactoide o **cuasicristal** es una forma estructural que es ordenada pero no periódica. Se forman patrones que llenan todo el espacio aunque tienen falta de simetría traslacional. A grandes rasgos, un ordenamiento es no-periódico si en él se observa falta de simetría traslacional, lo que significa que una copia volteada nunca corresponderá exactamente con su original.

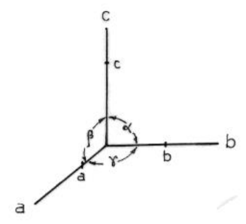


Figura 2.34: Ejes, ángulos y parámetros cristalográficos.

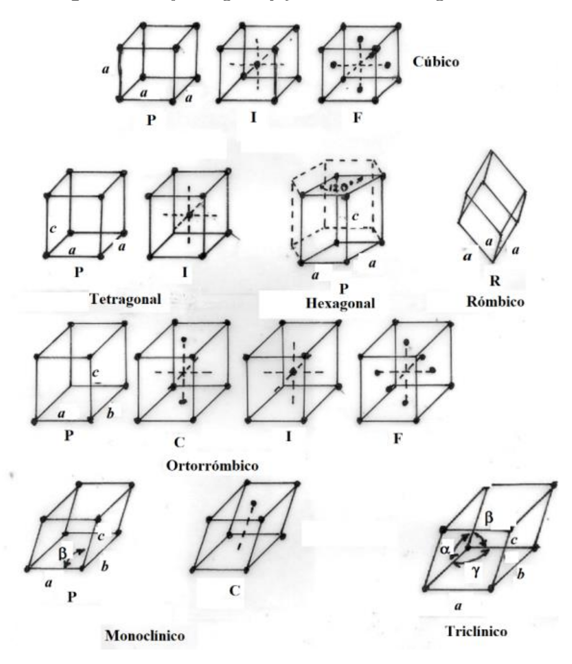


Figura 2.35: Las catorce estructuras de Bravais distribuidas en los siete sistemas cristalográficos. La celda primitiva (P) tiene un punto equivalente por celda unitaria en (000); la estructura (I), con centro en el cuerpo, tiene dos puntos equivalentes por celda unitaria (en (000) y (½½½); la estructura con el centro en el vértice (C) tiene dos puntos equivalentes por celda unitaria (en (000) y (½½0)); y la estructura con centros en las caras tiene cuatro puntos equivalentes por celda unitaria en (000; 0½½; ½0½; ½½0). Todos los puntos equivalentes de la celda se relacionan unos con otros por traslación y tienen idéntica distribución.

Los sistemas cristalográficos son (V. **Figura 2.35**):

I.-**CUBICO** o regular, posee tres ejes en ángulo recto con todos los parámetros iguales:

$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°$

Posee más de un eje de simetría ternario o cuaternario.

II.-**TETRAGONAL** tres ejes en ángulo recto con dos segmentos iguales:

$a = b \neq c; \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°$

Posee un sólo eje de simetría cuaternario

III.-**ORTORROMBICO O ROMBICO**, tres ejes en ángulo recto con longitudes elementales diferentes:

$a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

El eje más largo es el *c*, el que le sigue (macro) es el *b* y el menor el *a*. Posee dos o más ejes de simetría binarios o un eje binario y dos planos de simetría.

IV.-**MONOCLINICO**, con dos ángulos rectos y uno diferente, y tres longitudes elementales diferentes:

$a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta > 90°$.
El eje *b* es el único eje de simetría u ortoeje

V.-**TRICLINICO**, posee tres ejes diferentes a ángulos no rectos.

$a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

No posee elementos de simetría, o posee un centro de simetría. El eje *c* es el más largo, le sigue el *b* y el más corto es el *a*.

VI.-**HEXAGONAL**, posee un eje (vertical) de simetría senaria, y tres ejes intercambiables iguales a 120° entre sí en un plano normal al primero (V. **Figura 2.36**).

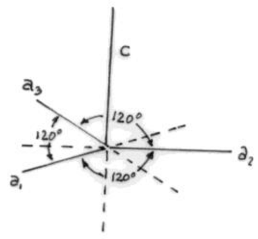


Figura 2.36: Ejes cristalográficos en el sistema hexagonal.

VII.-**ROMBOHEDRICO O TRIGONAL**, clasificado a veces como parte del hexagonal, posee un sólo eje de simetría ternario. Los ejes cristalográficos son los mismos que en el sistema hexagonal.

Indices cristalográficos

Los planos cristalográficos se caracterizan por sus índices de Miller, {*hkl*} que se obtienen determinando las intersecciones del plano con los ejes *a, b* y *c* en unidades de sus segmentos elementales. En la **Figura 2.37** uno de los planos interseca a los ejes en *a, b* y *c*, y el otro en 2*a*, 2*b* y 3*c*. Esas intersecciones forman los índices de Weiss: 1:1:1 y 2:2:3. Para formar los índices de Miller se invierten los índices de Weiss y se multiplican por un número que los transforme en enteros:

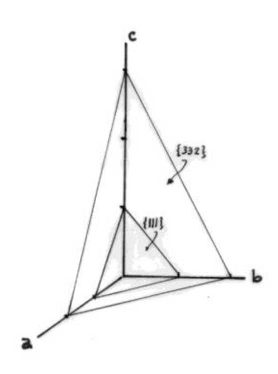


Figura2.37: Planos y sus índices de Miller.

$1{:}1{:}1 \rightarrow \frac{1}{1} : \frac{1}{1} : \frac{1}{1} \rightarrow \{111\}$

y

$2{:}2{:}3 \rightarrow \left(\frac{1}{2} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}\right)x6 \rightarrow \{332\} = \{hkl\}$

Cuando un plano es paralelo a un eje, su intersección es en el infinito y la inversa es cero, por consiguiente el correspondiente índice es 0. Así el plano {011} es paralelo al eje *a* y corta al *b* y al *c* en las posiciones unitarias. El {001} es un plano horizontal, paralelo al plano *ab*, y corta al eje *c* en la posición unitaria. Todos los planos paralelos son equivalentes, de modo que los planos {111}, {222}, {333},... son equivalentes entre si y se tratan como el {111}.

Nomenclatura de las caras

Si bien las caras cristalinas son mejor designadas por sus índices de Miller, se suelen utilizar también las designaciones que siguen:

Pinacoide: una cara paralela a dos ejes que corta al tercero. Un ***pinacoide basal*** corta al eje *c*. (Caras a, b, c en la **Figura 2.38**).

Prisma**:** cara paralela a un eje vertical y cortando a los otros dos (cara {110}, **Figura 2.39**)

Domo**:** cara o forma paralela a un eje horizontal cortando a los otros dos (cara {101}, **Figura 2.39**).

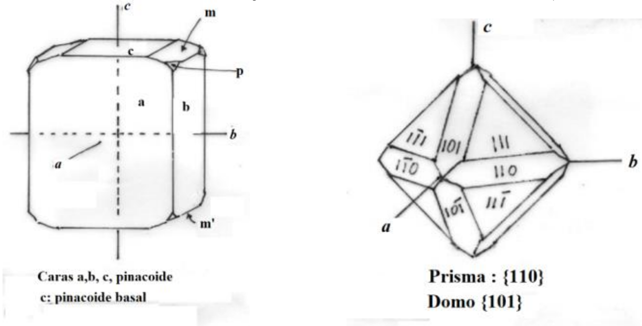


Figura 2.38: Pinacoides.

Figura2.39: Prisma y domo

Pirámide**:** cara o forma que, si se extiende, corta a los tres ejes (**Figura 2.40**).

Bipirámide**:** una forma completa de pirámides, es decir, dos pirámides geométricas puestas base a base (**Figura 2.40**).

Esfenoide**:** dos caras cuya intersección es paralela a un eje binario (**Figura 2.41**)

Zona**:** una serie de fases con intersecciones paralelas (si es necesario, pueden ser extendidas).

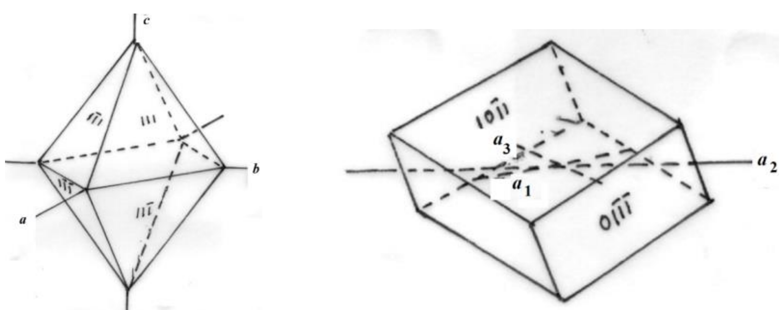


Figura2.40: Pirámide y bipirámide.

Figura2.41: Esfenoide (romboedro).

ESTRUCTURA CRISTALINA DE ANFIFILOS SOLIDOS

En ciertas condiciones, los anfifilos pueden dar lugar a la formación de cristales, generalmente de aspecto pulverulento, pero a veces también cristales grandes y bien formados, como los de la **Figura 2.42**, obtenidos por PCS con n-dodecano fosfonato disódico en agua, correspondientes a un tetrahidrato.



Figura 2.42: Cristales de n-dodecano fosfonato disódico tetrahidratado [155].

Los difractogramas de parafinas ya fueron estudiados en 1913 **[132]**, notándose un espaciado largo **[133]** que crece al aumentar el número de átomos de carbono de la cadena parafínica, y que es asimilado a *ac*.sen β. El aumento es de 0,130 nm en algunas y 0,260 nm en otras, por grupo metileno agregado, lo que se interpreta como que en las primeras el espaciado largo comprende a una única capa de cadenas, y en las segundas, a una capa doble. Hay tres tipos de estructuras posibles (**Figura 2.43)**. Los casos mencionados corresponden a las estructuras a y b de la **Figura 2.43**, y la tercera (c) al caso en que se obtienen valores intermedios **[134]**. En el caso a, el aumento de 0,130 nm corresponde a la longitud de un grupo metileno y en b, a dos de estos grupos, uno por cadena. En el caso c, las cadenas están inclinadas con respecto al plano de los grupos metilo, al que se le asigna el índice de Miller {001}.

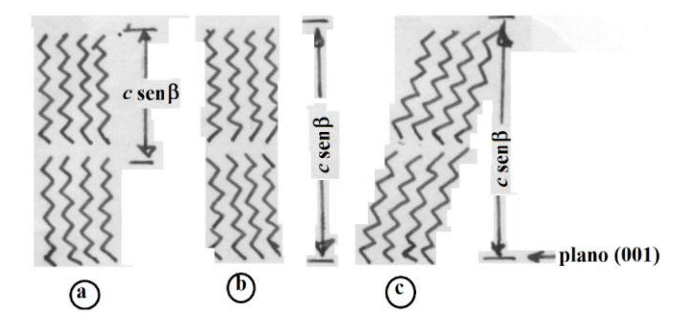


Figura2.43: Posibles arreglos moleculares en los cristales de parafinas.

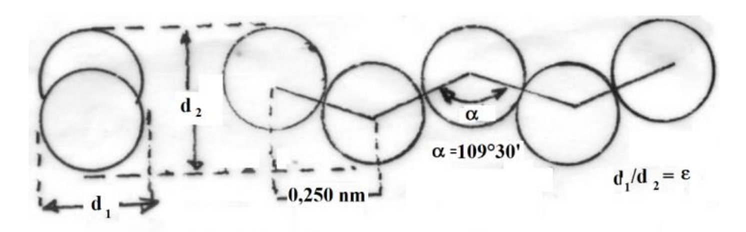


Figura2.44: Arreglo característico de los átomos de carbono en una cadena hidrocarbonada saturada **[135]**.

Los datos de difracción pueden ser explicados por una disposición todo trans en zigzag (ver **Figura 2.44**) **[136]**, que es la conformación de más baja energía **[137]**.

Otros espaciados que se obtienen son de aproximadamente 0,2 nm (d_1) y 0,5 nm (d_2). En nonacosano, d_1 = 0.18-0.20 nm y $d_2 \approx$ 0.36-0.39 nm. El nonacosano es $C_{29}H_{66}$ **[138]**. Estos espaciados tienen la interpretación de la **Figura 2.44**: son el ancho menor y el mayor de la cadena. Pueden obtenerse múltiplos de éstos, si la celda elemental contiene más de una molécula, como es usual en anfifilos y muchos hidrocarburos. Normalmente son dos o cuatro. Por ejemplo, el nonacosano tiene cuatro moléculas en su celda elemental, así como el estearato de sodio (*vide imfra* **Figura 2.45**) y el dioctil fosfinato de sodio tiene doce [139]. Se han encontrado estructuras ortorrómbicas, monoclínicas y triclínicas.

En general, se observa que las moléculas tienden su cadena hidrocarbonada en una misma dirección, sin estar dobladas sobre sí mismas.

Cada grupo -CH_2-O- añade a la cadena 0,19 nm de longitud. En polienos **[140]** el espaciado largo se incrementa aproximadamente 0.15 nm por cada grupo agregado, lo que requiere un arreglo del tipo:

```
...-C    C-C    C-...
     \\  //   \\  //
      C-C    C-C
```

Es probable, en estos casos, que un incremento en el espaciado largo no sea una verdadera medida del cambio de longitud de la cadena cuando se agregan grupos. Para alcoholes, el incremento por grupo metileno es de 0,122 nm **[141]**.

Las distancias entre átomos de moléculas adyacentes distintas no son tan constantes como las que existen entre átomos de la misma molécula. Los valores son bastante similares oscilando entre 0,335 y 0,372 nm **[136]**, aún a pesar de los posibles efectos producidos por los átomos de hidrogeno en los distintos compuestos, que debe esperarse causen variaciones **[135]**. El ancho de las cadenas hidrocarbonadas es de 0,41 a 0,37 nm **[142]**, debido al zigzag de la cadena. Como era de esperar, estas tendencias generales se vuelven a encontrar en los compuestos anfifílicos cristalinos, al menos, en la parte hidrocarbonada de los cristales.

LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS ANFIFILOS A TEMPERATURA AMBIENTE

A bajas temperaturas, los anfifilos saturados anhidros se unen dos a dos por los grupos polares, como se ve en la **Figura 2.45**, con los contraiones imbricados entre los grupos polares, formando capas dobles iónicas alternadas con dobles capas hidrocarbonadas, en las cuales las cadenas hidrocarbonadas están todas paralelas unas con otras.

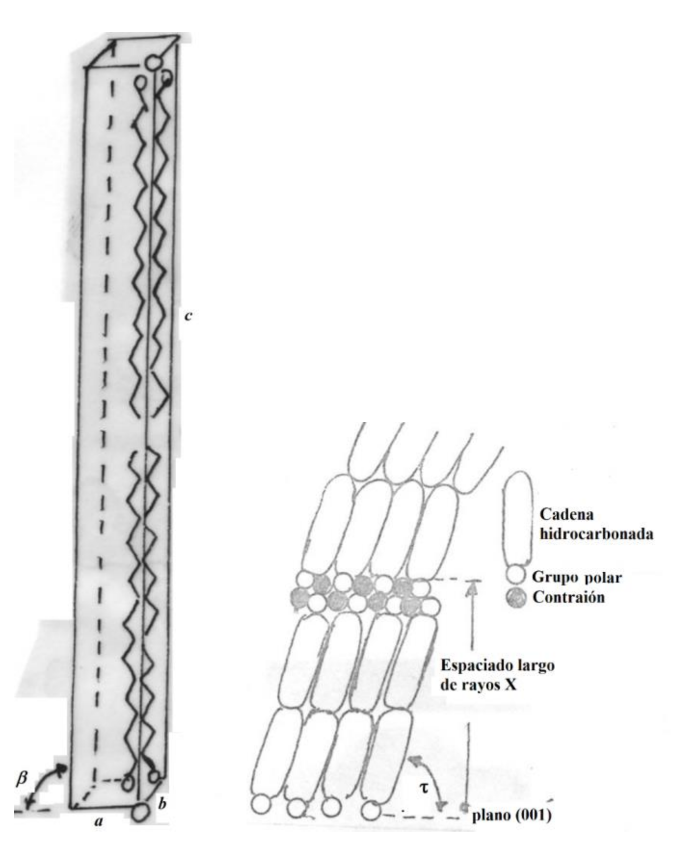


Figura 2.45: izquierda: Celda elemental del cristal de estearato de sodio, según Stauff y Buerger, *a* = 0,916 nm, *b* = 0,800 nm, *c* = 1,0396 nm, β = 93°43'. Derecha: Esquema de la disposición de los iones en un cristal de anfifilo.

Esta estructura perfectamente rígida se llama "estructura laminar cristalina". Es la fase "coágulo" ("*curd*") y "supercoágulo" ("*supercurd*"), que son ligeramente diferentes, pues no presentan el mismo ángulo de inclinación τ entre las cadenas y el plano iónico, al que se le asigna el índice {001}, y consecuentemente varía el espaciado largo **[143, 149]**.

La asociación de las cadenas hidrocarbonadas entre si está determinada por las fuerzas de van der Waals - London, mientras que los grupos polares se unen entre si por interacciones electrostáticas, ion - dipolo y dipolo - dipolo. El conjunto puede ser concebido como la imbricación de una red parafínica y una iónica **[145]**. Esta estructura es común a todos los anfifilos iónicos.

La dirección de más fácil clivaje de los cristales es la del plano (001) **[146]**.

La elevación de la temperatura da lugar a modificaciones polimórficas **[147]**, produciendo una serie de fases hasta la fusión completa, a una temperatura muy elevada, hacia los 573-598 K. Hasta 383-393 K la red parafínica queda cristalina, pero adopta disposiciones diferentes en las fases coágulo y supercoágulo, que son de este tipo. Las sales normales dan láminas cristalinas sumamente delgadas **[148]**.

Por razones geométricas, los compuestos con grupos polares en los carbonos 1 ó 2 producen cristales mucho más estables que los que los tienen en las posiciones 3 a 7 **[148]**. Por eso también muestran mayor solubilidad no solamente en agua sino también en otros solventes. La tendencia a cristalizar de las sales anfifílicas cuyos grupos polares no ocupan una posición central es frecuentemente muy pequeña **[149]**. Así, el sulfo di(2 etilhexil) succinato de sodio (Aerosol OT) es comercializado con una pureza del 99 % como un gel incoloro, y los 3 a 7 tetradecano sulfatos de sodio pueden obtenerse por evaporación de sus soluciones en acetona, con trazas de agua, como sustancias gomosas que no cristalizan. Algunas de estas sustancias forman cristales, pero tienen obviamente una estructura fundamentalmente distinta de la descrita arriba. Así, el 1-3 di

n-octiloxibenceno 4-sulfonato de potasio da grandes cristales romboédricos por lenta evaporación desde una solución de glicerol acuoso **[150]**.

Generalmente, el estudio de difracción de rayos X se hace sobre polvo, rara vez sobre monocristales, que son difíciles de obtener. En general, no es necesario el estudio de los monocristales. Los difractogramas de rayos X de polvo dan el mismo resultado **[151]**.

Normalmente las moléculas de anfifilo tienen una inclinación natural en el plano que contiene al zigzag todo trans, de 60° **[152-154]** con respecto al plano {001}. Aparte, la cadena total forma un ángulo τ de inclinación con respecto a ese plano, de modo que *c*.sen β = 2.*l*.sen τ, siendo *l* la longitud de la cadena estirada. Schulz **[155]** mostró que las diversas mediciones de ángulos de inclinación y secciones de cadenas hidrocarbonadas dadas por diversos autores sólo pueden compatibilizarse si se acepta que las moléculas tienen además inclinado el plano que contiene a los átomos de carbono un ángulo σ con respecto al plano {001} como se ve en la **figura 2.45**, que permite apreciar la relación entre el espaciado largo (*c*.sen β), la longitud *l* de la molécula y los ángulos σ, τ y 60°. El ángulo σ, dentro de una serie homóloga, no depende apreciablemente de la longitud de la cadena **[155]**.

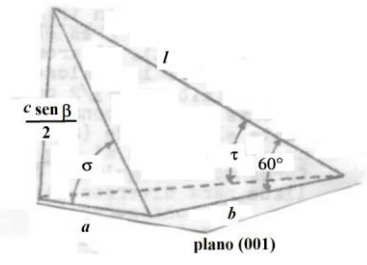


Figura 2.45: Relación entre el espaciado largo (*c*.sen β), la longitud de la cadena hidrocarbonada *l* y los ángulos σ y τ **[155]**.

Normalmente, la celda elemental contiene cuatro moléculas, dos arriba y dos abajo, de modo de contener una doble capa parafínica y una doble capa iónica (v. **Figura 2.45**). El eje *b* es paralelo al plano que contiene al zigzag de la cadena parafínica y el *a* es aproximadamente normal a él **[137, ,155-157]**. Mirando a lo largo de los ejes, se ven las cadenas en la forma mostrada en las **Figuras 2.46 y 2.47.**

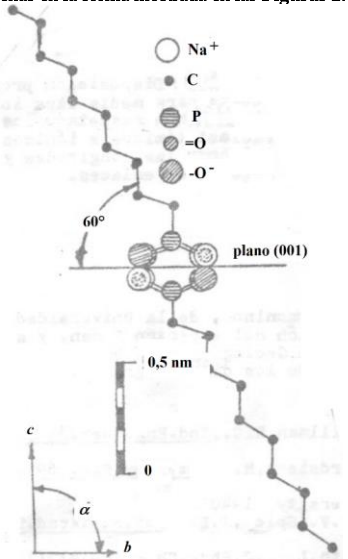


Figura 2.46: Esquema de la disposición de las moléculas de n-decano fosfonato vistas desde el eje *a*. No se han representado los átomos de hidrógeno ni se respetaron los radios atómicos. Se han respetado en cambio los

ángulos entre los enlaces y sus longitudes **[155]**.

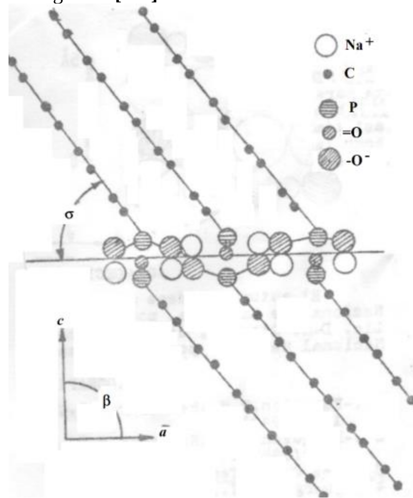


Figura 2.47: Esquema de la disposición de las moléculas de n-decano fosfonato vistas desde el eje *b*. No se han representado los átomos de hidrógeno ni se respetaron los radios atómicos. Se han respetado en cambio los ángulos entre enlaces y sus longitudes **[155]**.

Las capas de cadenas hidrocarbonadas están dispuestas en forma alternada, de modo que vistas desde el eje *a*, una capa tiene sus cadenas formando un ángulo de 60° con el plano {001}, y la siguiente capa forma un ángulo de 120° con el mismo plano **[156,157]**.

El valor *a.b*.sen β se supone que es el área por sección transversal ocupada por dos moléculas, y es aproximadamente constante para los ácidos grasos, e igual que para el nonacosano.

El valor ε = (*a/b*)sen β ó (*b/a*)sen β (se elige la razón menor que la unidad) es una medida de la relación d_1/d_2 en una cadena hidrocarbonada (V. Figura 2.44).

Los ácidos carboxílicos se unen de a pares, por sus grupos carboxilo, cuando están libres de ácidos extraños. Los átomos de oxígeno unidos por enlace de hidrógeno están separados dentro de 0,264 nm. El ángulo C-OH...O es de 116° y el grupo COOH y el C_2 son coplanares dentro de 0,005 nm. Los planos de los grupos unidos por puente de hidrógeno no coinciden, sino que están desplazados 0,035 nm, y el plano que contiene al grupo -COOH está retorcido con respecto al de la cadena hidrocarbonada en 26° **[158]**. Son monoclínicos prismáticos **[138,164]**.

Hay una ligera diferencia de ordenación en los ácidos grasos cuando el número de átomos de carbono en la cadena hidrocarbonada (excluyendo al que forma el grupo COOH), n_C, es par de cuando es impar. Los espaciados largos, graficados en función de n_C, caen en dos líneas paralelas diferentes, y los puntos de fusión también caen en dos líneas paralelas y diferentes. Según Malkin **[164]**, el arreglo zigzag explica la alternancia en las propiedades de los compuestos alifáticos de cadena larga que tienen n_C par o impar. En los que tienen n_C par, los grupos terminales son paralelos, mientras que en los que tienen n_C impar, caen en un ángulo entre si. Esta diferencia en orientación de los grupos metilo terminales hace necesaria una diferencia de orientación de las cadenas en las capas, lo que a su vez influencia las propiedades físicas de los cristales, por ejemplo, su punto de fusión.

Los ácidos dicarboxílicos tienen también estructuras monoclínicas. De éstos, los que tienen n_C par tienen dos moléculas en la celda elemental, los que tienen n_C impar tienen cuatro.

Además, en ácidos grasos, un mismo compuesto puede presentar formas polimórficas, que difieren en el ángulo de inclinación de las cadenas (τ). Generalmente esto se debe a la influencia de la temperatura, pero también puede deberse a la naturaleza del solvente y a la presencia de ciertas impurezas **[146, 161]**. Los ácidos grasos insaturados también dan formas polimórficas. Así, el ácido oleico ($CH_3(CH_2)_7$-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH) es dimorfo **[161]**, habiéndose informado puntos de fusión de 13.3 y 16.2 °C **[161]**, que corresponden a espaciados largos de 4.05 y 4.22 nm, respectivamente **[161]**.

También se han investigado cristalográficamente monocristales de haluros de alquilamonios primarios **[163-166]**, terciarios **[167]** y cuaternarios **[168-170]**. Por ejemplo, el cloruro de n-pentilamina tiene estructura tetragonal **[163, 165, 166]**. La celda unitaria tiene dos moléculas, con *a* = *b* = 0,501 nm y *c* = 1,669 nm a temperatura ambiente, y las moléculas pueden rotar libremente alrededor de su eje. Un estudio a

temperatura de aire líquido mostró una celda con a = b = 0,70 nm y $c \approx$ 1,66 nm, con cuatro moléculas y estructura probablemente hexagonal. La rotación molecular a temperatura ambiente, aparentemente se debe a la gran área ocupada por la cadena hidrocarbonada, que reduce la cohesión del cristal. En haluros de alquilamonio cuaternario superiores, la estructura hallada es más tradicional, por ejemplo, un estudio por espectrometría Raman **[171]** de éstos y de anfifilos aniónicos, invariablemente muestra estructuras todo trans en las cadenas alifáticas.

Los jabones dan diversas formas cristalinas, cuya estructura depende de la forma de obtención y de la temperatura. La lista de trabajos relacionados con este tema es demasiado extensa para los propósitos de este texto. En algunos casos, se trata de hemihidratos **[172]**, en otros, de hidratos de proporciones menos definidas **[172]**. En realidad, se cree que son soluciones sólidas intersticiales **[173,174]**, hasta 2,5 % de agua. Para mayores cantidades de agua, se supone que está en fase líquida formando una asociación con el cristal que no afecta los espaciados interplanares.

Las formas cristalinas α, β y γ (esta última a veces llamada ω) y la δ se caracterizan principalmente por sus espaciados cortos. La mayoría son monoclínicos **[175-180]**, aunque hay triclínicos y ortorrómbicos.

Las formas α, β, ω y δ difieren también en el espaciado largo, que va disminuyendo al pasar de la α a la δ, debido a una reducción del ángulo de inclinación τ. Según Ferguson **[182]**, el ángulo τ vale 90° para la α, 63° para la β y 60° para la ω y la δ, de modo que para distinguir entre estas últimas formas cristalinas, deben usarse los espaciados cortos.

Al aumentar la temperatura se obtienen cristales en que las capas orgánicas están " fundidas", mientras que las iónicas siguen "sólidas" **[153, 179, 1840**.

El cambio del contraión puede modificar la estructura cristalina y el número de éstas que presente un mismo ion anfifílico **[181-189]**.

Los ácidos n-alcano fosfónicos (R-PO_3H_2) y sus sales mono y disódicas no se apartan mayormente de la estructura general **[155]**. Las sales disódicas pueden ser cristalizadas a partir de sus soluciones saturadas como tetrahidratos, como cristales grandes (v. **Figuras 2.42 y 2.48**). Tanto los ácidos como las sales dan cristales triclínicos, aunque los ángulos α y γ se apartan poco de los 90°. Los espaciados cortos, en el mismo estado de neutralización, no dependen de n_C.

En cuanto a los anfifilos de dos colas hidrocarbonadas, no hay muchos trabajos publicados. El caso del di(n-octil) fosfinato de sodio ($(CH_3(CH_2)_7)_2PO_2Na$) **[190]** es interesante. Presenta una celda monoclínica sumamente grande (a = 1,7221 nm, b = 1,0584 nm, c = 2,345 nm, β = 61° 9') conteniendo doce moléculas. Esta estructura está determinada por el volumen y forma de los grupos polares, que obliga a una distribución compleja en la capa polar (v. **Figura 2.49)**, debido al volumen de los grupos hidrocarbonados, comparada con la más sencilla de otros compuestos. Las cadenas parafínicas tienen, con respecto al plano {001}, una inclinación τ = 47°37' 48", mientras que σ = 58° 21'.

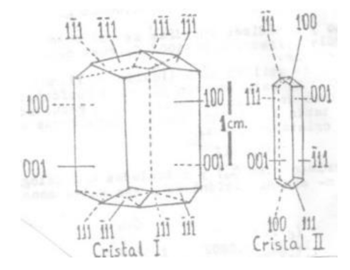


Figura 2.48: Esquema de los cristales de n-dodecano fosfonato disódico tetrahidratado. En el cristal I se presentaron estrías en las caras {100} y {001}, paralelas a las aristas entre ambas caras, y fracturas paralelas al plano {010} **[155]**.

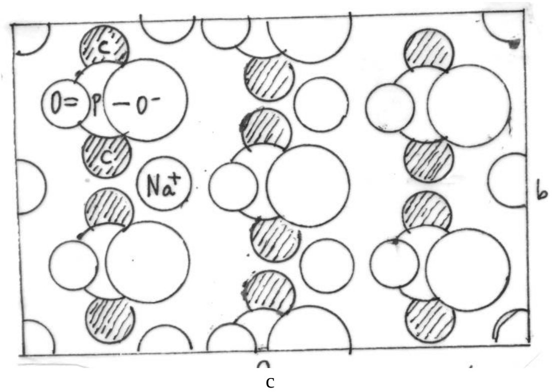


Figura2.49: Estructura de una capa iónica de los cristales de di-n-octil fosfinato de sodio **[190]**.

Los cristales de mezclas de anfifilos fueron estudiados ampliamente **[191-199]**. Cuando se trata de mezclas mecánicas, se obtiene la superposición de dos difractogramas, pero si la mezcla se funde y recristaliza, se obtiene un difractograma único, con espaciados de valores intermedios de los de los dos componentes, dependiendo de la proporción relativa de éstos, comportamiento consistente con la formación de una serie continua de soluciones sólidas. A veces, cuando la diferencia en n_C entre los componentes de la mezcla es demasiado grande, se forman dos o tres tipos de soluciones sólidas: el compuesto A con algo del compuesto B y el componente B con algo del A, variando con la composición total, como un sistema de fases conjugadas.

Lecuyer y Dervichian **[199]** encontraron que en una mezcla en que un componente tiene n_C átomos de carbono en su cola, y el otro $n_C + x$, cuanto menor sea x, mayor es la tendencia a cristalizar como si se tratara de moléculas idénticas formando fácilmente soluciones sólidas. Esto ocurre para valores de $x/n_C \leq 0,14$. A medida que crece x/n_C (entre 0,14 y 0,50), los sistemas pueden dar compuestos estequiométricos, pero no soluciones sólidas en todas proporciones.

Si $x/n_C > 0,50$, los jabones cristalizan separadamente, no dando soluciones sólidas ni compuestos moleculares. Probablemente las soluciones sólidas sean sustitucionales **[198]**.

La mezcla natural de jabones comerciales presenta sólo un difractograma, que indica que cristalizan como soluciones sólidas, no habiendo fraccionamiento de los constituyentes. Esta solución sólida es favorecida por la humedad. La masa molar media puede deducirse del espaciado largo, y en general coincide con la deducida del índice de saponificación **[198]**.

La **figura 2.50** muestra la disposición de los grupos polares en la capa iónica de anfifilos diferentes.

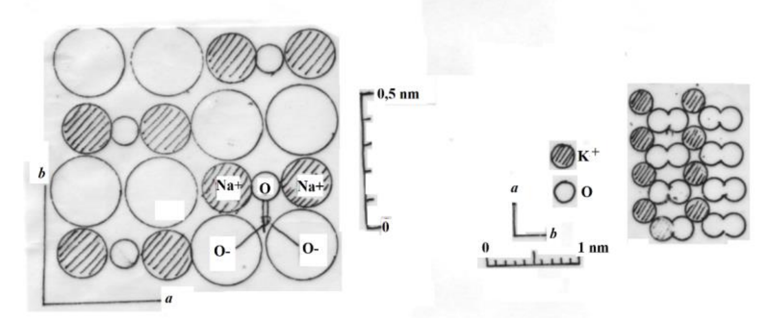


Figura 2.50: Izquierda: Disposición probable para media capa iónica en cristales de n-alcano fosfonato disódico **[160]**. Derecha: Representación esquemática del empaquetamiento de los iones oxígeno y potasio en una de las capas iónicas de dodecanoato de potasio **[28]**.

Los agentes tensioactivos no iónicos son un caso aparte. Muchos de ellos al estado puro y temperatura ambiente son líquidos viscosos, aunque los miembros más altos de la serie homóloga son sólidos, Se han estudiado las estructuras cristalinas de los anfifilos no iónicos sólidos Brij 35 ($C_{12}H_{23}$-(O-C_2H_4-)$_{24}$OH)

e Igepal-CO-880 (C_9H_{19}-C_6H_4-$(OC_2H_4)_3OH$). En general, mostraron que las cadenas hidrocarbonadas tienen la clásica estructura todo trans, mientras que las cadenas poioxietilénicas tienen una estructura helicoidal, de siete unidades OE y luego regresa, a una distancia de 1,93 nm. La unidad repetitiva tiene una conformación trans – gauche - trans:

```
     O      O
     / \    / \
 CH2  CH2   CH2
```

aunque pueden presentarse pequeñas zonas de estructura desordenada.

BIBLIOGRAFIA CITADA

1.-F. Reinitzer "Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins". *Monatshefte für Chemie (Wien)* **9** (1): 421–441 (1888).
2.-O. Lehmann "Über fliessende Krystalle". *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **4**: 462–72 (1889).
3.-T. J. Sluckin, D. A. Dunmur and H. Stegemeyer *Crystals that Flow*. Taylor and Francis. (2004).
4.-Liquid Crystals, S. Chandrasekhar, Cambridge University Press: 1994
5-Rego, J.A.; Harvey, Jamie A.A.; MacKinnon, Andrew L.; Gatdula, Elysse "Asymmetric synthesis of a highly soluble 'trimeric' analogue of the chiral nematic liquid crystal twist agent Merck S1011". *Liquid Crystals* **37** (1): 37–43 (January 2010).
6.-L. A. Madsen, T. J. Dingemans, M. Nakata, and E. T. Samulski "Thermotropic Biaxial Nematic Liquid Crystals". *Phys. Rev. Lett.* **92** (14): 145505 (2004).
7.-http://www.redorbit.com/media/gallery/national-science-foundation-gallery/pf2363_oleg080_h.jpg
8.-de Gennes, P.G. and Prost, J *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford: Clarendon Press. (1993).
9.-Collings, P.J. and Hird M,, *Introduction to Liquid Crystals*. Bristol, PA: Taylor & Francis. (1997).
10.- Chandrasekhar, S). *Liquid Crystals* (2nd ed.). Cambridge: Cambridge University Press . (1992
11.-I. Dierking *Textures of Liquid Crystals*. Weinheim: Wiley-VCH. (2003).
12.-E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz and P. Sheng *Introduction to Liquid Crystals*. Plenum Press. (1974).
13.-E. de Domingo de la Rubia, Cristales Líquidos basados en Complejos Metálicos, Trabajo Fin de Grado, Universidad de Valladolid, (bajado de Internet 17/8/2022)
14.-Coco, S.; Espinet, P.; "Gold Chemistry. Highlights and Future Directions", cap. "Liquid Crystals Based on Gold Compounds", Fabian, Mohr; Wiley, 2009.
15.-Dervichian,F.B., *J. Am. Chem. Soc*., 31, 628 (1954).
16.-Lescaray,L., en Hefter Schönfeld, *"Fette und Fetteprodukte"*, vol. IV, pp. 122, 125 Springer, Wien (1939).
17.-McBain,j.W. y Elford, W.J., *J. Chem. Soc.*, 421 (1926).
18.-Vold,R.D., *J. Phys. Chem.*, 43, 1213 (1939).
19.-Rosevear,F.B., *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 31, 628 (1954).
20.-Saupe,A.,*J.Colloid Interface Sci.*, 58, 549 (1977).
21.-Ricci, J.E., *"The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium"*, Van Nostrand, New York (1951).
22.--McBain,J.W., Bolduan,O.E.A. y Ross,S., *J. Am. Chem.Soc.*, 65, 1873 (1943).
23.-Vold, R., Reivere,R y McBain, J., J. Am. Chem. Soc., 63, 1293 (1941).
24.-P.C.Schulz, M. Abrameto, J.E.Puig y F.A.Soltero Martínez, VII Congreso Argentino de Fisicoquímica, Córdoba, Argentina, (1991).
25.-Ekwall,P., *"Advances in Liquid Crystals"*, Vol. 1, Glenn H. Brown, Ed., Academic Press, New York (1975).
26.-Friedel,G.,*Ann. d. Phys.,Paris*, 18, 300, (1922).
27.-Rosevear,F.B., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 31, 628 (1954).
28.-Luzzatti,V, Mustacchi,H., Skoulios,A., y Husson,F., *Acta Cryst.* , 13, 660 (1960).
29.-Nägeli,C., *"Theorie der Gärung"*, MÜnchen (1879).
30.-Ekwall, P., Danielsson,I, Mandell,L., *Proc. Int. Congr. Surface Activ. 3rd* 1960, Vol. 1, p. 189 (1961).
31.-Ekwall,P.,Mandell,L. y Fontell,K., *J. Colloid Interface Sci.*, 31, 503 (1969).
32.-Mandell,L. y Ekwall,P., *Acta Polytech. Scand. Chem. Ind. Met. Ser.* 74, 1 (1968).
33.-Ekwall, P., Mandell,L, y Fontell,K., *Acta Chem. Scand.*, 22, 1543 (1968).
34.-Ekwall, P.,Mandell,L. y Fontell, K., *J. Colloid Interface Sci.*, 31, 530 (1969).
35.-Gallot, B. y Skoulios,A.E., *Kolloid Z. u. Z. Polymere*, 222, 51 (1968).
36.-Stagle,,O.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 3 (1933).
37.-Winsor,P.A., *Chem. Rev.*, 68, 1 (1968).
38.-C.C. Müller-Goymann. Physicochemical characterization of colloidal drug delivery systems such as reverse micelles, vesicles, liquid crystals and nanoparticles for topical administration. ***Europ. J. Pharm. Biopharm.,*** 58 (2004)

39.-Danielsson,I., *Acta Acad. Abo, Math. Phys.*, 20, 15 (1956).
40.-Gallot,B., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 13, 323 (1971).
41.-Luzzatti,V., Gulik-Krzywicki,T. y Tardieu, A. *Nature (London)*, 218, 1031 (1968).
42.-Vold,R.D.,y Vold,M.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 37 (1939).
43.-Luzzatti,V., Mustacchi,H. y Skoulios,A, *Nature*, 180,600 (1957)
44.-Naudet,M., *Rev. Franç.des Corps Gras*, 17, 591 (1970).
45.--Luzzatti,V., y Husson,F., *J. Cell. Biol.*, 12, 207 (1962).
46.-Husson,F., Mustacchi,H. y Luzzatti,V., *Acta Cryst.*, 13, 668 (1960).
47.-Luzzatti,V., *"Biological Membranes"*,Chapman,D., Ed., Academic Press (1968).
48.-Tiddy,G.J.T., *Phys. Rep.*, 57, 1 (1980).
49.-Leigh,I.D., McDonald,M.P., Wood, R.M., Tiddy, G.J.T. y Trevethon, M.B., *J.C.S. Faraday Trans.*, I 77, 2867 (1981).
50.-Balmbra,R.R., Clunie,J.S. y Goodman,J.F., *Nature*, 222,1159 (1969).
51.-Otterwill,R.H., *Ann. Reports , The Chem. Soc.*, 66 A, 183 (1969).
52.-Fontell,K., Mandell,L. y Ekwall,P., *Acta. Chem. Scand.*, 22, 3209 (1968).
53.-Luzzatti,V., y Reiss-Husson, F., *Nature (London)*, 210, 1351 (1966).
54.-Luzzatti,,V., Tardieu,A., Gulik-Krzywicki, T., Rivas,E. y Reiss- Husson,F., *Nature, (London)*, 220, 485 (1969).
55.-Tardieu,A, Gulik-Krzywicki,T., Reiss-Husson,F., Luzzatti,V., y Rand,R.P., *Brit. Biophis. Soc., Meet. Membranes*, 1969, Abstract (1969).
56.-Tardieu,A., y Luzzatti,V., *Biochim. Biophys. Acta*, 219, 11 (1970).
57.-Luzzatti,V., y Spegt,A., *Nature (London)*, 215, 710 (1967).
58.-Luzzatti,V., Musctacchi,H. y Skoulios,A.E., *Discuss. Faraday Soc.*, 25,43 (1958).
59.-Forrest,B.J. y Reeves,L.W., *Chem. Rev.*, 81(1), 1 (1981).
60.-Skoulios,A.E. y Luzzatti,V., *Acta Cryst.*, 14, 278 (1961).
61.-Queinoz de Amaral,L., Freire Pimentel,C, y Tavares,M.R., *Acta Cryst.* A 34, S 118 (1978).
62.-Queinoz de Amaral,L, Freire Pimentel,C. y Tavares,M.R., *J. Chem. Phys.*, 71, 2940 (1979).
63.-Madelmont,C, y Perron, R., *Decouverte*, 32 (1972).
64.-Rosevear,F.B.,*J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 12,628 (1954).
65.-Wagner,T.E., Hsu,C. y Pratt,C.S., *J. Amer. Chem. Soc.*,89, 6366 (1967).
66.-Clunie ,J.S., Corkill,J.M. y Goodman, J.F., *Proc. Roy. Soc. Ser.* A 285, 520 (1965).
67.-Luzzatti, V., Mustacchi,H. y Skoulios,A., *Nature*, 180, 600 (1957).
68.-Marsden,S.S. y McBain,J.W., *J. Colloid Sci.*,20, 315 (1965).
69.-Balmbra, R.R., Bucknall, D.A.B. y Clunie, J.S., *Mol. Cryst. Liquid Cryst*.**, 11,** 173 (1970).
70.-Fontell,K., Mandell,K., Lehtienen,H. y Ekwall,P., *Acta Polytech. Scand. Chem. Ind. Met. Ser.*, 74, 111 (1968).
71.-Flory,P.J., *J. Polymer. Sci.*,49, 105 (1961).
72.-Ekwall,P., Wiss. Zeitschr., *Friedrich Schiller - Univertistät, Jena, Met.-NatÜrwiss., Reiche* 14, 181 (1965).
73.-Ekwall,P.,*Proc. IV Internat. Congress on Surf. Active Subst., Brussels*, 1964, II,B 651 (1967).
74.-Ekwall,P., *Svensk. Kem., Tidskrift* 79, 605 (1967).
75.-Solyom,P. y Ekwall,P.,*Chim. Phys. Appl. Trat. Ag. Surface, C.R. Congr. Deterg.5th* 1968, vol II, 1041 (1969).
76.-Ekwall,P., *Finska Kemists. Medd.,* 72, 59 (1963).
77.-Ekwall,P., Danielsson,I. y Mandell,L., *Proc. Int. Congr. Surface Activ.*, 3rd 1960, I, 181 (1961).
78.-Ekwall,P.,Mandell,L. y Fontell,K., *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 8, 157 (1969).
79.-Vold, R.D y Vold, M.J.,*J. Am. Chem. Soc.*, 61,808 (1939).
80.-Vold, R.D.,Reivere,R. y McBain, J., *J. Am. Chem. Soc.*,63, 1293 (1941).
81.-Gallot,B. y Skoulios, A.C.,*Kolloid Z.*, 213, 143 (1968).
82.-Gallot,B. y Skoulios, A.C., *Kolloid Z.*, 209, 164 (1966).
83.-Ekwall,P.,*"Advances in Liquid Crystals"*, Vol. I, Glenn H. Brown,Ed., Academic Press, New York (1975).
84.-Chapman,D., *J. Chem. Soc.*, 152, 784 (1958).
85.-Southan,R.,y Paddington,H., *Can. J. Res.*,25, 125 (1947).
86.-Spegt, P.R. y Skoulios, A., *Acta Cryst.*, 21, 892 (1966).
87.-Schulman,J.H. y Riley, A., *J. Coll. Sci.*,3, 383 (1948).
88.-Skoulios,A.E., y Luzzatti, V., *Acta Cryst.*,14,278 (1961).
89.-Goddard,E.D., Harva,O. y Jones, T.G., *Trans. Faraday Soc.*,49, 980 (1953).
90.-Gallot, B. y Skoulios,A.E., *Kolloid Z.* 210, 143 (1966).
91.-Gallot, B. y Skoulios, A.E.,*Acta Cryst*., 15,826 (1962).
92.-Curat,J.L., y Perron, R., *Chem. & Phys. Lipids*, 19,301 (1977).
93.-Guggenheim,E.A.,*Trans. Faraday Soc.*, 36, 397 (1940).

94.-Luzzatti,V., *"Biological Membranes"*,D. Chapman, Ed., Academic Press (9168).
95.-Spegt,P.A, y Skoulios,A.E., *Acta Cryst.*, 17, 198 (1964).
96.-Gallot,B., y Skoulios, A., *Mol. Cryst.*, 209,164 (1966).
97.-Spegt,P.A., Skoulios, A.E. y Luzzatti,V., *Acta Cryst.*, 14, 866 (1961).
98.-Madelmont, C. y Perron,R., *Colloid Polym. Sci.*, 254, 581 (1976).
99.-Pacor,P. y Spier, H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 45, 338 (1968)
100.-Vold, R.D. y Heldman,M.J., *J. Phys. Colloid Chem.*, 52,148 (1948).
101.-Lawrence,A.S.C., *Trans. Faraday Soc.* ,34,660 (1938).
102.-Spegt,P.A., *Tesis*, Université de Strasbourg, Francia (1964).
103.-Spegt,P.A. y Skoulios, A.E., *C.R. Acad. Sci. Paris*,254, 4316 (1968).
104.-Spegt,P.A. y Skoulios, A.E., *Acta Cryst.*,16,301 (1963).
105.-P.C. Schulz, *M. Abrameto*, J.E. Puig, F.A. Soltero-Martínez y A. González-Alvarez, "Phase Behavior of the Systems n-Decanephosphonic Acid - Water and n-Dodecanephosphonic Acid- Water", *Langmuir*, 12/12, 3082-3088 (1996).
106.-Vincent,J.M., y Skoulios,A., *Acta Cryst.*, 20, 441 (1966).
107.-Luzzatti,V., Mustacchi,H., Skoulios, A., y Husson, F., *Acta Cryst.* 13, 660 (1960).
108.-Lomer,T.R., *Acta Cryst.*, 5, 11 (1952).
109.-Winsor,P.A., *Chem. Rev.*, 68, 1 (1968).
110.-Alexamder,A.E. y Johnson, P., *"Colloid Science"*, University Press, Oxford (1950).
111.-Vold,R.D. y Ferguson, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2066 (1938).
112.-Zsigmondy,P. y Bachmann, W., *Kolloid Z.*, 11, 152 (1912).
113.-Darke,W.F., McBain,J.W. y Salmon, C.S., *Proc. Roy. Soc. (London)*,A 98, 395 (1921).
114.-McBain,J.W., Vold, R.D. y Vold, M.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1866 (1938).
115.-Vold,R.D. y Vold,M.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 808 (1939).
116.-Ferguson,H, *Oil & Soap*, 21, 6 (1944).
117.-McBain,J.W. y Ross, S., *Oil & Soap*, 21, 97 (1944).
118.-Stauff,J., *Kolloid Z.*, 89, 224 (1939).
119.-McBain,J.W., Vold,M.J. y Johnston,S.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1000 (1941).
120.-Bennett,H.B., *J. Chem. Soc.*, 125, 1971 (1924).
121.-Thomson,W.,*Phil. Mag.*, 42, 448 (1871).
122.--Madelmont,C. y Perron, R., *Colloid Polym. Sci.*, 254, 581 (1976).
123.-Noguchi,S., *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, 34, 416 (1960).
124.-Chapman,D., Williams,R. y Ladbrooke,B., *Chem. Phys. Lipids*, 1, 445 (1967).
125.-Dervichian,D., y Lechamp,K., *Bull. Soc. Chim.*, 12, 189 (1945).
126.-Naudet,M., *Rev. Franc. des Corps Gras*, 17, 591 (1970).
127.-Vold,M.J. Macomber,M y Vold, R.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 168 (1941).
128.-Muller,A., *Proc. Roy. Soc.*, A 138, 514 (1932).
129.-Bernal,J.D., y Fankuchen,I., *J. Gen. Physiol.*, 25, 111 (1941).
130.-Reiss-Husson,F., *Tesis*, Strasbourg (1963).
131.-Fotografía de los autores
132.-von Friedrich, W., *Physik. Z.*, 14,317 (1913).
133.-DeBroglie,M, y Friedel, E., *Compt. Rend.*, 176, 738 (1923).
134.-Müller,A. y Shearer, G., *J. Chem. Soc.*, 123, 542 (1927).
135.-Hendricks,S.B., *Chem. Rev.*, 7, 431 (1930).
136.-Shearer,G., *Proc.Roy. Soc. (London)*, 108 A, 655 (1925).
137.-Glover,D.M., *Acta Cryst.*, A 37, 251 (1981).
138.-Müller,A., *Proc. Roy. Soc. (London)*, 120 A, 437 (1928).
139.-P. C. Schulz y J. E. Puig, "Diagrama de Fases del sistema dioctil fosfinato de sodio- agua". Noviembre de 1990: XIX Congreso Latinoamericano de Química, Buenos Aires, Argentina,]
140.-Mark,H., *Trans Faraday Soc.*, 25, 414 (1929).
141.-Shearer,G., *J. Chem. Soc.*, 123, 3152 (1923).
142.-Davey,W.P., *Chem. Rev.*, 6, 143 (1929).
143.-Madelmont,C. y Perron, R., *Decouverte*, 32 (1972).
144.-Kruyt,H.G., *"Colloid Science"*,Elsevier,New York (1949).
145.-Mac Gillavry,C.H., Hoogschagen,G., y Sixme,F.J.L., *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 67, 869 (1948).
146.-Markley,K.S., *"Fatty Acids"*, Interscience, New York (1947).
147.-Ferguson,H., *Oil and Soap*, 21,6 (1944).
148.-Hartley,G.S., *Rep. Progr. Chem.*, 45, 33 (1948).
149.-Winsor,P.A., *"Solvent Properties of Amphiphilic Compounds"*, Butterworths, London (1954).
150.-Thiessen, P.A., y Klenk, W., *Z. Phys. Chem.*, A 174, 335 (1935).

151.-McBain,J.W., DeBreteville,A. y Ross,S., *J. Chem. Phys.*,11, 179 (1943).
152.-Kinby,M.E., Evans-Vader,M.E y Brown,M.A., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 42, 437 (1965).
153.-Corat,J.L., y Perron,R., *Chem. & Phys. Lipids*, 19, 301 (1977).
154.-Maitra,A. y Kumarjain,T., *Colloids & Surfaces*, 28, 19 (1987).
155.-P.C.Schulz," Estructura cristalina de los ácidos n- decano y n-dodecano fosfónicos y de sus sales mono y disódicas" *Anales Asoc. Quím. Argentina* 71, 271-286 (1983).
156.-Vand,V , Lomer, T.R. y Lang, A., *Acta Cryst.* , 2, 214 (1949).
157.-Lomer,T.R.,*Acta Cryst.* 5, 14 (1952).
158.-Abrahamson,S., Ryderstedt-Nahringbauer,I., *Acta Cryst.*, 15, 1261 (1962).
159.Müller,A., *J. Chem. Soc.*, 123,2043 (1923).
160.-Malkin, T., *Nature*, 127,126 (1931).
161.-Kirschner,A., *Z. Phys. Chem.*, 79, 759 (1912).
162.-Lutton,E.S., *Oil & Soap*, 23, 265 (1946).
163.-Hendriks,S.B., *Chem. Rev.* ,7, 431 (1930).
164.-Hendricks,S.B.,*Z. Krist.*, 67, 106, 119, 465 (1928)- 68, 189 (1928).
165.-Hendriks,S.B., *Nature*, 126,167 (1930).
166.-Pauling,L., *Phys. Rev.*, 36, 430 (1930).
167.-Hendricks,S.B.,*Z. Krist.*, 67, 472 (1928).
168.-Wyckoff,R.G.W., *Z. Krist.*, 67, 91 (1928).
169.-Nitta,I.,*Proc. Imp.Acad. Tokyo*, 4,292 (1928).
170.-Wyckoff,R.W.G., *Z. Krist.*, 67, 91 (1928).
171.-Kalyanasundaram,K., y Thomas,J.K.,*J. Phys. Chem.*,80, 1462 (1976).
172.-Gardiner,K.W., Buerger,M.J. y Smith,L.B., *J. Phys. Chem.*, 49,417 (1945).
173.-Clark,C.H.D., *"The Fine Structure of Matter"*, Wiley, New York (1937).
174.-Barnett,C.S., *"Structure of Metals"*, McGraw Hill, New York (1943).
175.-De Breteville,A. y McBain, J.W., *Science*, 96, 470 (1942).
176.-Ferguson,H., Rosevear,F.R., y Nordsieck, H., *J. Am. Chem. Soc.*,69, 141 (1947).
177.-Stosick,A.J., *J. Chem. Phys*., 18, 1035 (1950).
178.-Ferguson,R.H., Rosevear,F.B. y Stillman,R.C, *Ind. Eng. Chem.* 35(9), 1005 (1943).
179.-Ripmeester,J.A. y Dunell,B.A., *Can. J. Chem.*, 49, 731 (1971).
180.-Vold,M.J., Macomber, M. y Vold, R.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 164 (1941).
181.-Gallot,B. y Skoulios,A.E., *Kolloid Z.*, 209, 164 (1966).
182.-Gallot,B. y Skoulios,A.E., *Kolloid Z.*, 210, 143 (1966).
183.-Gallot,B. y Skoulios,A.E., *Kolloid Z.*, 213, 143 (1968).
184.-Spegt,P.A. Y Skoulios,A.L.,*J. Chim. Phys.*, 62, 377 (1965).
185.-Schoon,T., *Z. Phys. Chem.*, B 39, 385 (1938).
186.-Spegt,P.A. y Skoulios, A.L., *Acta Cryst.*, 17, 198 (1964).
187.-Piper,S.H., *J. Chem. Soc.*, 132, 234 (1929).
188.-Luzzatti,V., Mustacchi,H.,Skoulios,A. y Husson, F., *Acta Cryst.*, 13, 660 (1960).
189.-Vand,V., Aitken,A. y Campbell,R.K., *Acta Cryst.*, 2, 398 (1949).
190.-P.C.Schulz y J.E.Puig, "Aqueous Phase Diagram and Crystal Structure of Sodium Dioctylphosfinate", *Langmuir*, 8 (11), 2623-2629 (1992).
191.-Piper,S.H, Collins,O., Molkin,W.,y Austin, M., *Proc. Roy. Soc. (London)*, 128,214 (1930).
192.--Piper,S.H.,Collins,O., Molkin, W. y Austin, M., *J. Chem. Soc.*, 129, 2310 (1926).
193.-Piper,S.H., Collins,O.,Molkin, W. y Austin, M.,*Proc. Roy. Soc. (London)*
, 158, 691 (1937).
194.-Stagle,A y Ott, W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 3, 4404 (1933).
195.-Dervichian,D., *Oleagineaux*, *13ème anneé*, N° 1 (1958).
196.-Fieldes,G. y Hartman,M., *Proc. Roy. Soc. (London)*, 233, 195 (1955).
197.-Hess,K. y Kiessing,W., *Chem. Ber.*, 81, 327 (1948).
198.-Ferguson,R.H. y Nordsieck, H., *Ind. Eng. Chem.*, 36,748 (1944).
199.-Lecuyer,H. y Dervichian,D.G.,*Kolloid Z.*, 197, 115 (1964).

-3-

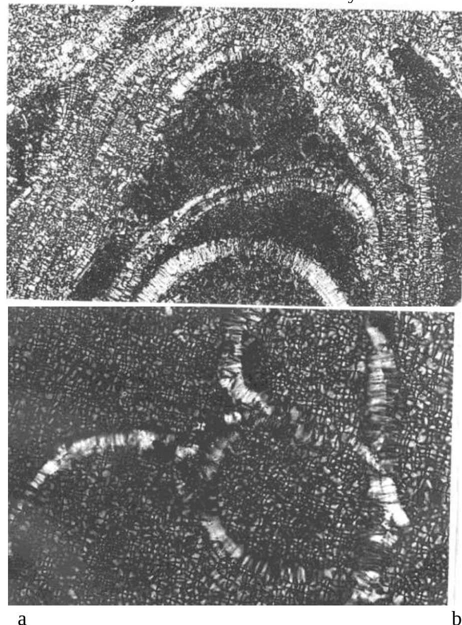
MICROSCOPÍA DE CRISTALES, LAS FASES GEL Y COAGEL Y SU RELACION CON LA MESOFASE LAMINAR

FASE GEL

El enfriamiento de las mesofases produce generalmente la formación de fases del tipo gel, y eventualmente cristales. La fase gel es normalmente laminar, diferenciándose de mesofases laminar común en su estructura (suele ser formada por láminas monomoleculares), con las cadenas hidrocarbonadas sólidas. Puesto que esta fase con el tiempo forma cristales, es conveniente hacer una breve revisión del aspecto presentado por la misma al microscopio.

El gel es extremadamente viscoso (prácticamente no se mueve cuando se aprieta con el cubreobjetos) y tiene texturas diferentes que en cierto sentido se parecen, en sus detalles gruesos, con los de las mesofases laminares (v. **Figura 3-1**). Muchos de los detalles gruesos de la textura de la mesofase laminar se mantienen con el gel, pero nótese en la **Figura 3-1** figura la textura mucho más fina presente en la microfotografía de la fase gel. Cuando aparecen regiones homeotrópicas en la mesofase laminar, frecuentemente se preservan en alguna extensión cuando se produce un enfriamiento rápido (< 10 s) a la fase gel. El rápido enfriamiento asegura que la heterogeneidad de composición que surge en la región bifásica es pequeña **[1]**.

La observación al microscopio de luz polarizada del gel, constituye un método de diferenciación de las fases mesomorfas de temperatura elevada. El gel exhibe texturas que pese a ser análogas a las de las mesofases, son sin embargo netamente distintas. Se reconocen allí zonas notablemente pequeñas fuertemente birrefringentes, fácilmente caracterizables, con forma de bastoncillos y rodeados de zonas difusas.



a b

Figura 3-1: a) fase gel a 25 °C de cloruro de hexadeciltrimetil amonio 85 % en agua, b) fase laminar L_α de la misma muestra a 45 °C, mostrando que muchos de los detalles gruesos de la textura de la mesofase laminar se mantienen en la gel, pero la primera muestra una textura mucho más fina. Polaroides cruzados, X 200 **[1]**.

COAGEL

El coagel se presenta un aspecto de polvo blanco granular. Cristalizado de la mesofase laminar y luego secado, aparece como haces de fibras aún a los mayores aumentos (incluso al microscopio electrónico, **Figura 3-2**), por lo que se lo llamó "coágulo fibroso" ("*curd fibers*"). Algunas microfotografias se ven en las

Figuras 3-3 a 3-5.

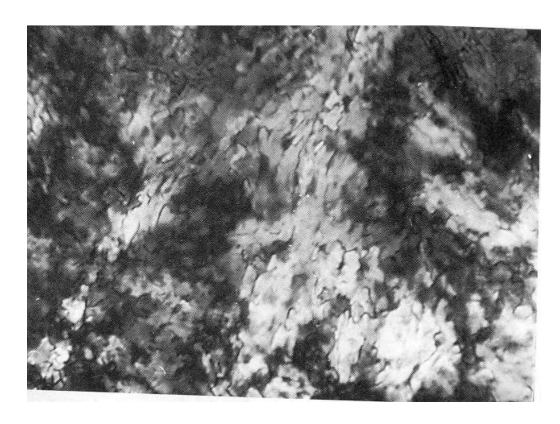


Figura 3-2: Fase gel. Textura de behenato (C_{21}) de potasio 32 % en moles en butilén glicol, mostrando un aspecto sin características obvias. Polaroides cruzados, 420 K, X 100 **[2]**.

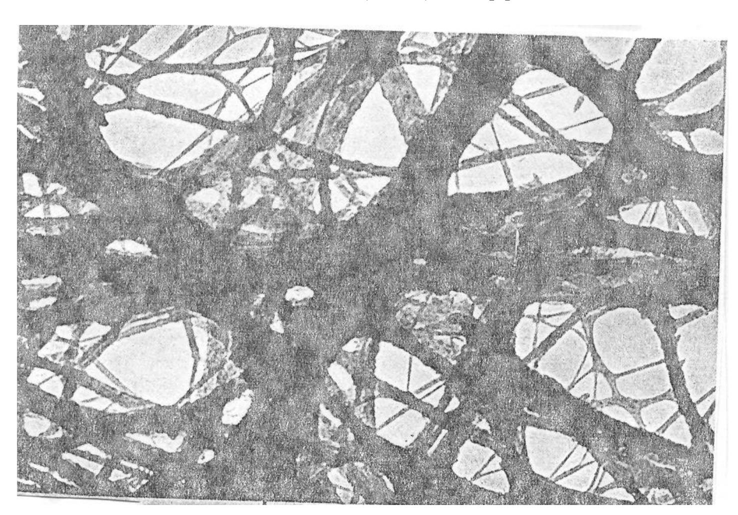


Figura 3-3: Microfotografía electrónica de coagel de dodecanoato de sodio **[3]**.

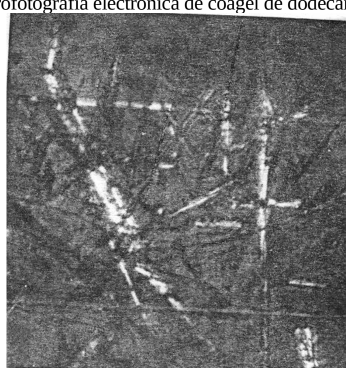


Figura 3-4: Microfotografía de fibras de coagel de palmitato de sodio anhidro a 98 °C, polaroides cruzados **[4]**.

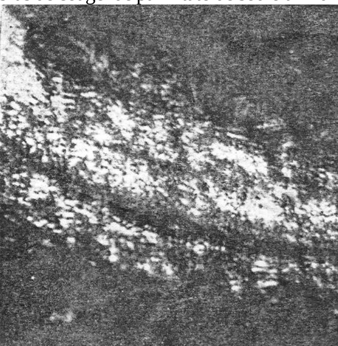


Figura 3-5: Apariencia típica de una fibra de coagel de palmitato de sodio anhidro a 96 °C, polaroides cruzados **[4]**.

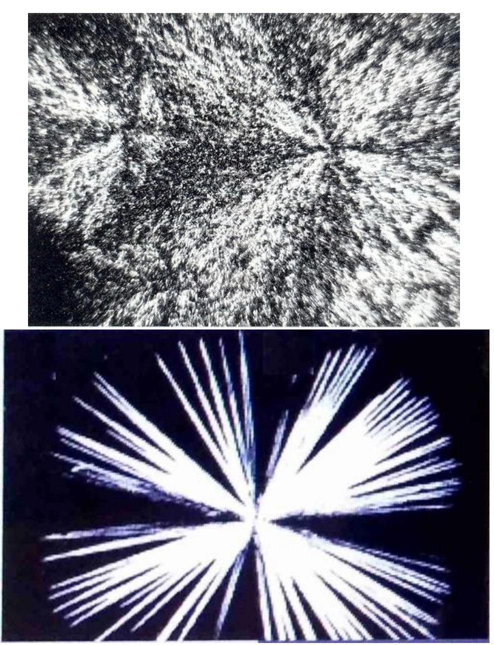


Figura 3.6; izquierda: Muestra de gel de perfluorooctano/ isooctano/ mezcla de perfluoroctanoamonio/ hexadeciultrimetilamonio. Notar que el gel sólido muestra cruces maltesas y la birrefringencia del cristal líquido del cual proviene, indicando la existencia de esferulitas compartimentadas. Polaroides cruzados [5]. Derecha: aspecto de una cruz maltesa com ,la del gel [6].

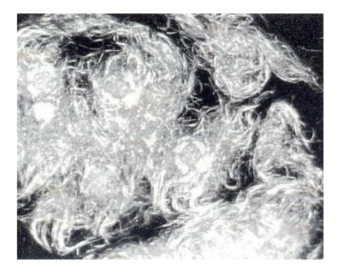


Figura 3.7: Muestra de gel de perfluorooctano/ isooctano/ mezcla de perfluoroctanoamonio/ hexadeciultrimetilamonio/ agua, a alto contenido de agua, mostrando la estructura en forma de fieltro. [5].

CRISTALES

Extinción

La observación microscópica permite además obtener información de detalles de la estructura de los cristales. En la **Figura 3-8**, puede determinarse que los cristales poseen elementos de simetría, ya que algunos de ellos son visibles con luz común, pero no con luz polarizada (están "extinguidos"), dependiendo de su orientación. Este es un detalle importante cuando se desea determinar la estructura cristalina.

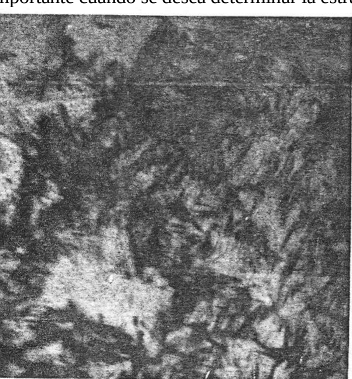
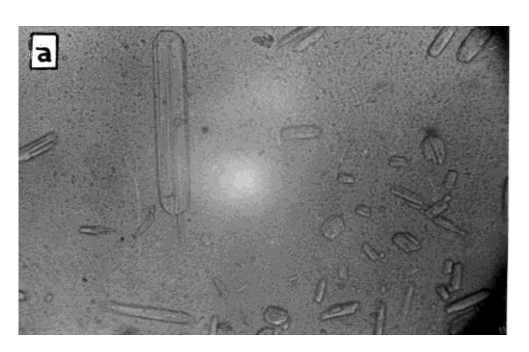


Figura 3-8: Fibras bien desarrolladas de coagel formando un fieltro a 104 °C. Palmitato (hexadecanoato) de sodio anhidro, polaroides cruzados **[4]**.

Los cristales cúbicos muestran ***extinción isotrópica***, es decir, en cualquier orientación entre polaroides cruzados muestran un campo uniformemente oscuro.

Cuando cristales uniaxiales tales como uno pinacoidal, tetragonal o hexagonal se colocan sobre el portaobjetos con el eje *c* horizontal, al girar la platina entre polaroides cruzados se verá alternativamente oscuro e iluminado. Cuando el eje *c* es paralelo a uno de los hilos (N-S o E-O) del retículo, el cristal será oscuro (estará "extinguido"), y cuando el eje *c* está oblicuo con respecto a las direcciones de polarización indicadas por el retículo, se verá coloreado (V. **Figura 3-9)**. En esta figura, los planos de vibración del rayo extraordinario (E) y ordinario (O) se muestran como flechas punteadas. Cuando uno de estos planos de vibración es paralelo a una de las líneas del retículo, uno de los rayos no se forma y el otro es rechazado por el analizador.



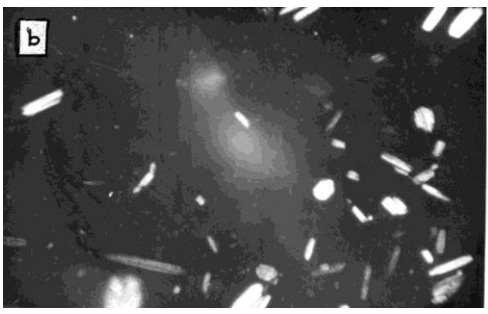


Figura 3-9: Cristales de dioctilfosfinato de sodio en agua 58,33 % en peso en agua, temperatura ambiente. a) con luz común, b) con polaroides cruzados. Obsérvese que el gran cristal cerca del centro está situado en una posición en la cual es isotrópico a la luz polarizada (extinción paralela) [7].

Cuando el eje *c* es paralelo a un borde o cara del cristal, se dice que la extinción es ***"paralela"***.

Cuando el cristal es romboédrico, piramidal o domal, se extinguirá cuando el bisector de un ángulo de la silueta es paralelo a uno de los hilos del retículo (**Figura 3-10)** y se dice que se tiene ***"extinción simétrica"***. La bisectriz del ángulo de la silueta está en el plano del eje *c*.

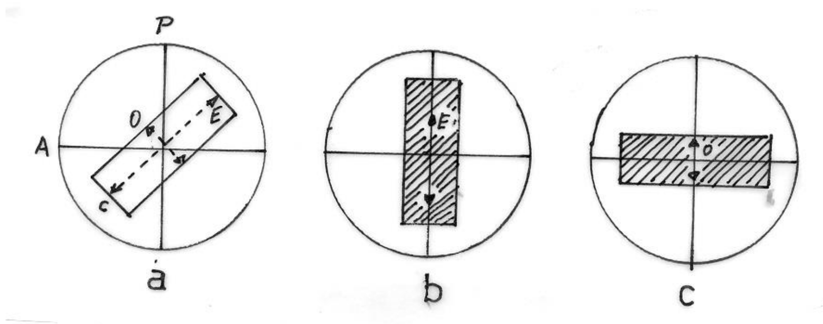


Figura 3-10: a) Cristal en el campo visual del microscopio; O y E son los planos de vibración de los rayos ordinario y extraordinario, A y P los planos de vibración de la luz polarizada del analizador y el polarizador, respectivamente, c es el eje *c*. b y c): posiciones de extinción paralela.

Por otro lado, como en cristales uniaxiales el eje *c* es el de máxima simetría, cuando el cristal es visto a lo largo del mismo muestra extinción isotrópica, es decir, al rotar la platina se lo ve oscuro para cualquier ángulo de rotación. Por esta razón al eje *c* de los cristales uniaxiales se lo denomina "eje óptico" del mismo.

En el caso de los cristales biaxiales la situación es la misma, pero en el caso de los cristales monoclínicos y triclínicos, los planos de vibración pueden estar inclinados con respecto a los ejes cristalográficos, por consiguiente, las direcciones de extinción pueden no ser paralelas a las caras o a los

bisectores de ángulos, en cuyo caso las caras o bordes no son paralelos a los hilos del retículo cuando presentan extinción. Entonces se dice que se tiene ***"extinción oblicua"*** (**Figura 3-11**). En el caso de cristales monoclínicos, hay cierta correspondencia entre direcciones de vibración y ejes cristalográficos, puesto que el eje *b*, que es el único eje de simetría, es siempre una dirección de vibración. Por esta razón, los cristales monoclínicos muestran extinción paralela cuando el eje *b* es horizontal y oblicua cuando el eje *b* no es horizontal. En el sistema triclínico, no hay necesariamente correspondencia entre las direcciones de vibración y los ejes cristalográficos.

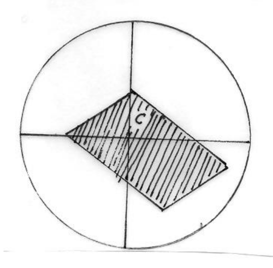


Figura 3-11: Extinción simétrica. El bisector del ángulo de la silueta coincide con el eje *c*.

En la **Tabla 3-I** se ven los tipos de extinción presentados por cristales de los diferentes sistemas.

TABLA 3-I

Diferenciación de los sistemas cristalinos por el carácter de la extinción.

Sistema	Extinción
Cúbico	isotrópica o completa
Tetragonal isotrópicos siluetas de	paralela o simétrica. Algunos Estos últimos usualmente tiene cuatro lados.
Hexagonal isotrópicos. Estos silueta de seis	Paralela o simétrica. Algunos últimos generalmente muestran lados.
Romboédrico mostrando estos lados.	Simétrica. Pocos isotrópicos, últimos usualmente silueta de tres
Ortorrómbico paralela.	Todos muestran extinción simétrica o
Monoclínico oblicua.	Alguna paralela o simétrica, algunas
Triclínico	Todos oblicua.

El ángulo entre una cara prominente de un cristal extinguido y el hilo más cercano se llama *"ángulo de extinción"* y es siempre menor que 45° (**Figura 3-12**). Es conveniente cuando se mide el ángulo de extinción,

medir también los ángulos entre bordes en el perfil del cristal. Si el ángulo θ es la mitad de un ángulo del perfil, entonces no es extinción oblicua sino simétrica. Convencionalmente se registra el máximo ángulo de extinción para identificación o referencia.

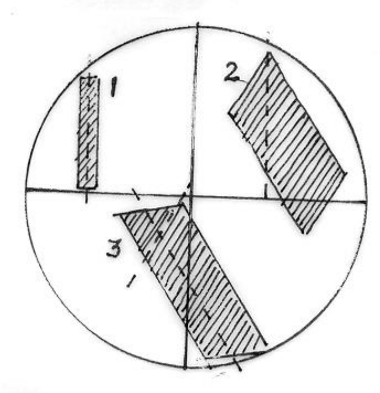


Figura 3-12: Tipos de extinción: 1: paralela, 2: simétrica, 3: oblicua.

La determinación del ángulo de extinción se suele hacer suspendiendo los cristalitos en bálsamo de Canadá para asegurar orientación al azar, y midiendo en una docena de ellos la extinción y promediando. La visión es mejor si se utiliza la placa de retardación 1λ, en cuyo caso al producirse la extinción el cristal se ve de exactamente el mismo color que el fondo (Figura 3.13). Otro dispositivo es la placa de Bravais (**Figura 3-14**), formada por dos o más secciones de cristal montadas en un soporte que ajusta en la ranura del compensador o una ranura en el ocular. Un cristal en extinción aparece del mismo color en cada parte del campo, y una rotación tan pequeña como 0,3° causa un perceptible cambio de color de las dos mitades.

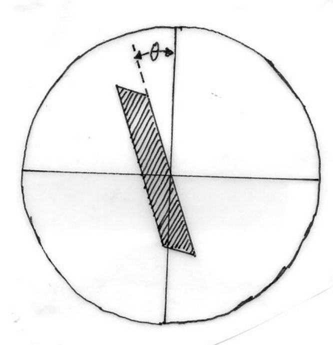


Figura 3-13: Ángulo de extinción.

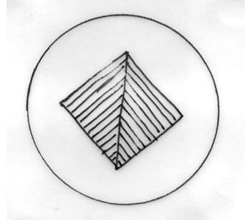


Figura 3-14: Placa de Bravais.

Ángulos

Es posible medir los ángulos entre bordes de la silueta de cristales formados sobre el portaobjetos, mediante la platina rotante. El cristal es colocado en forma que la intersección de dos bordes esté en el centro del retículo. Un borde es alineado con un hilo, y se lee el ángulo de la platina. Luego se rota la platina hasta el otro borde esté alineado con el mismo hilo y se vuelve a leer. El ángulo entre bordes es la diferencia entre ambas lecturas. Deben realizarse al menos diez lecturas para obtener una exactitud aceptable, y el resultado debe ser controlado con varios cristales.

Forma

La forma de los cristales observados al microscopio dependerá del sistema al que pertenecen, y los hábitos que afectan, lo que determinan la orientación de los cristales sobre el portaobjetos. Cristales planos tenderán a orientarse con sus caras mayores normales al eje del microscopio, por ejemplo. La **Figura 3-15** muestra algunos ejemplos de formas características que ocurren en varios sistemas cristalinos, dándose la orientación mediante los índices de Miller de las caras más importantes. Los cristales se muestran en la orientación más probable que adoptarán sobre el portaobjetos. Al estudiarlos, la pendiente de las caras y bordes puede ser determinada por enfoque de diferentes partes de ellos.

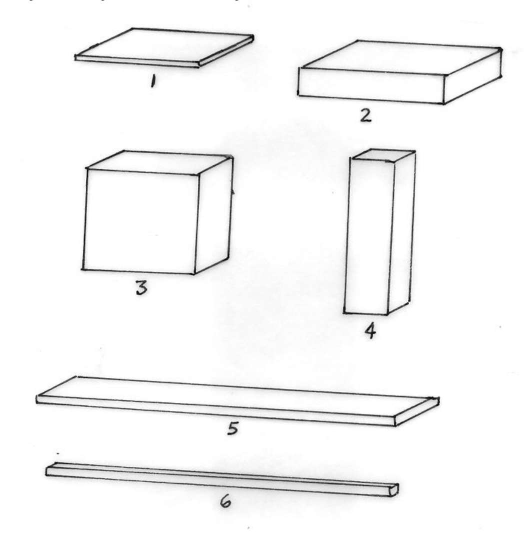


Figura 3-15: Hábitos: 1: plancha, laminar o micáceo, 2: tabular, 3: igualado, 4: prismático o columnar; 5: hoja, 6: acicular o en agujas (si es muy delgada, se llama fibroso).

Cuando se altera el enfoque sobre el borde de una cara verdaderamente vertical, no debe haber corrimiento aparente. Por ejemplo, cubos distorsionados pueden aparecer como formas tetragonales u ortorrómbicas (**Fig. 3-16a**), pero al observarlos entre polaroides cruzados se notará su isotropía.

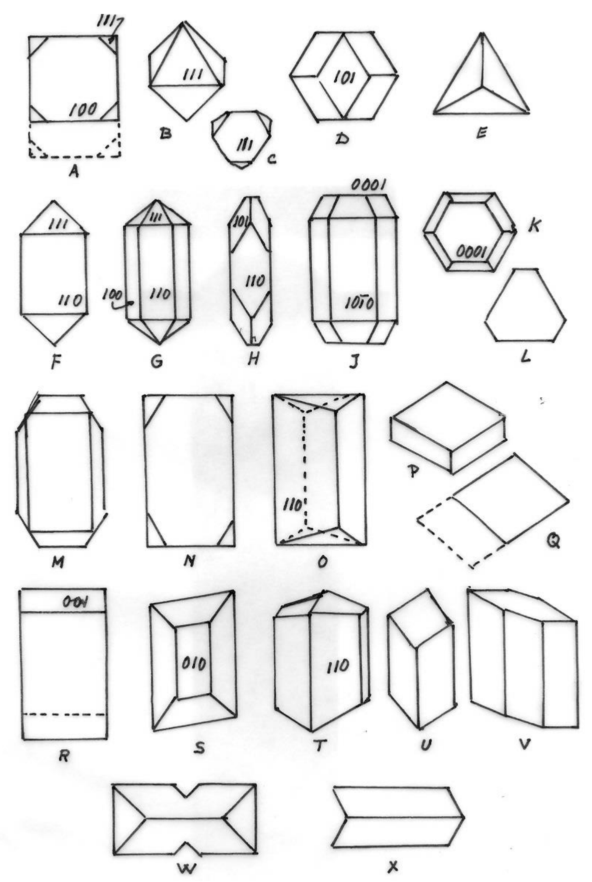


Figura 3-16: Algunas formas típicas exhibidas por cristales a la observación microscópica. *Sistema Cúbico*: A: cubo modificado por octahedro, B y C, octahedros, D: dodecahedro, E: tetrahedro. *Sistema tetragonal:* F, G, H: varias combinaciones de prismas y pirámides. *Sistema hexagonal:* J: prisma, pirámide y pinacoide basal, K, pinacoide basal y pirámide. *Sistema trigonal:* L: placa basal delgada y dos prismas trigonales, P y Q, rombos grueso y delgado. *Sistema ortorrómbico:* M, N, y O. Los dos primeros yaciendo sobre pinacoides y el último sobre el prisma {100}. *Sistema monoclínico:* R, S y T. El primero en forma pinacoide, yaciendo sobre el {100}, el segundo, prisma pinacoide y domo, yaciendo sobre {010} y el último, prisma pinacoide y pirámide, yaciendo sobre {110}. *Sistema triclínico:* U y V, ambos cristales de sulfato cúprico, el primero de forma pinacoidal y el segundo, pinacoides y un prisma. Las formas gemelas son W, un gemelo ortorrómbico de fosfato de amonio y magnesio, y X, un gemelo de la sustancia monoclínica gypsum[14]. Se indican también algunos de los planos de los cristales con sus índices de Miller **[8]**.

El ***hábito*** del cristal es la combinación de planos habitualmente desarrollados por el cristal entre los planos posibles, mientras crece. Son datos que complementan la clasificación cristalográfica. Describen cómo se ve el cristal. En la **Figura 3-15** pueden verse seis hábitos comunes con sus nombres. Además, los cristales pueden crecer en forma de árboles conocidos como dendritas (agregados ***dendríticos*** o ***arborescentes,* Figura 3.17**).

[14] Mineral cristalino de yeso, sulfato de calcio dihidratado $SO_4Ca.2H_2O$.

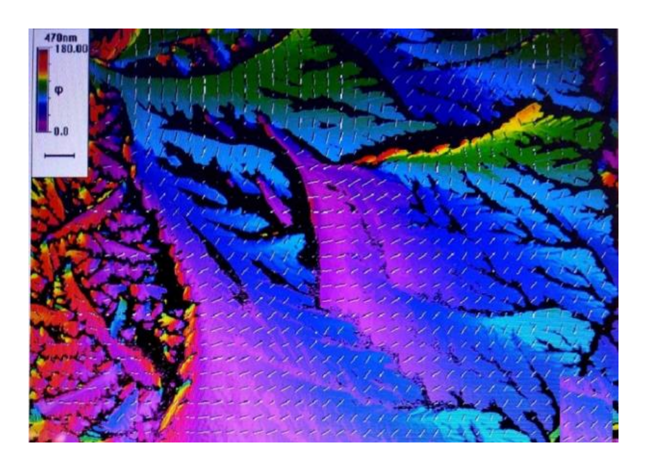


Figura 3.17: cristales dendríticos de ácido ftálico, falso color de extinción,mostrando ramificaciones cristalinas y no cristalinas. Tamaño transversal de la imagen 0,25 mm [9].

Si los agregados están compuestos por pequeños cristales radiando desde un centro, el agregado se llama ***esferulita*** o ***roseta***. Los factores que determinan el hábito de los cristales son:

-La velocidad de deposición durante el crecimiento. Una deposición rápida sobre una cara facilita la formación de un punto.

-Protección de una cierta cara. Si una cara está en contacto con las paredes del contenedor, usualmente se hace muy grande.

-Composición del líquido madre. por ejemplo, la adición de urea a las soluciones de cloruro de sodio causa que los cristales crezcan como octaedros en vez de cubos.

Los ***cristales gemelos*** son cristales que ocasionalmente crecen juntos. Esta unión de dos o más cristales puede aparecer como el crecimiento de un cristal en la cara de otro, en cuyo caso se dice que son ***gemelos de contacto***, o dos cristales pueden ínterpenetrarse formando ***gemelos de penetración***. Si los dos componentes se pueden hacer coincidir por rotación alrededor de un eje, son ***gemelos de rotación***. Si se pueden hacer coincidir por reflexión a través de un plano, son ***gemelos de reflexión***. Un tipo resultante de la combinación de los dos precedentes es el de ***gemelos puntuales***. Algunos tipos de gemelos se ven en la **Figura 3-18** .

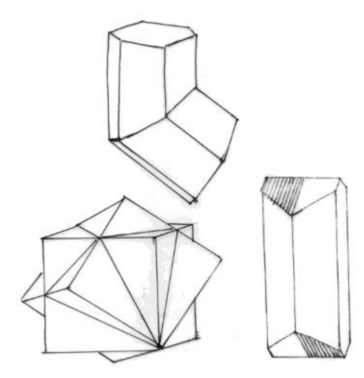


Figura 3-18; Tipos diferentes de gemelos.

Los cristales **cúbicos** se muestran habitualmente, cuando cristalizan sobre el portaobjetos, en forma muy regular y equidimensional. Las siluetas pueden ser cuadradas, triangular (vistas de tetraedros u octaedros) o triangulares con esquinas escuadradas. Los ángulos interfaciales no **son** de valor diagnóstico, excepto porque permiten identificar el sistema (**Figura 3-19**).

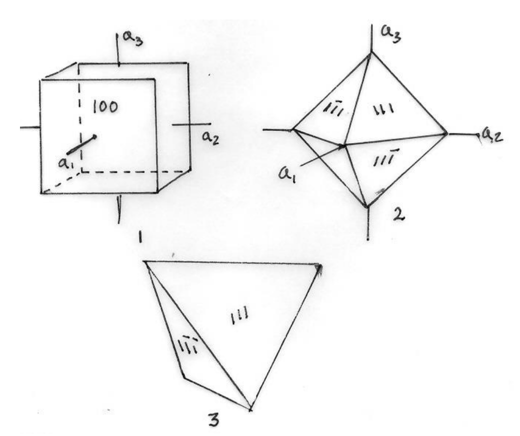


Figura 3-19: Cristales cúbicos. 1: cubo, 2: octaedro, 3: tetrahedro.

Los cristales **hexagonales** usualmente aparecen en forma de hexágonos o polígonos, con ángulos interfaciales de 120° o 150°. Ocasionalmente los triángulos pueden aparecer como equiláteros o con esquinas ligeramente biseladas. Los ángulos interfaciales en la zona paralela al eje senario no son característicos de la sustancia (**Figura 3-20**).

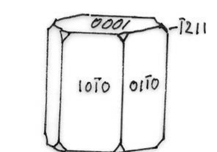


Figura 3.20: Cristal hexagonal.

Una división del sistema hexagonal es el **romboédrico**, en que los cristales que crecen sobre el portaobjetos usualmente aparecen con silueta de rombo-paralelogramos. La vista a lo largo del eje de simetría terciaria es rara.. (**Figura 3-21**)

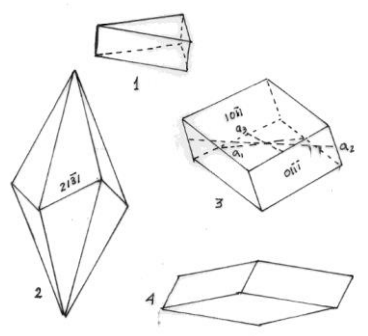


Figura 3-21: Cristales romboédrico-hexagonales. 1: los ejes cristalográficos son los mismos que en el hexagonal, 2: escalenoedro, 3: romboedro, 4: romboedro obtuso.

El sistema **tetragonal** generalmente aparece como agujas, alargadas paralelamente al eje *c*, o más raramente, como octaedros ligeramente alargados o incompletamente desarrollados. La silueta cuadrada o rectangular es común, y puede tener o no bordes biselados (**Figura 3-22)**.

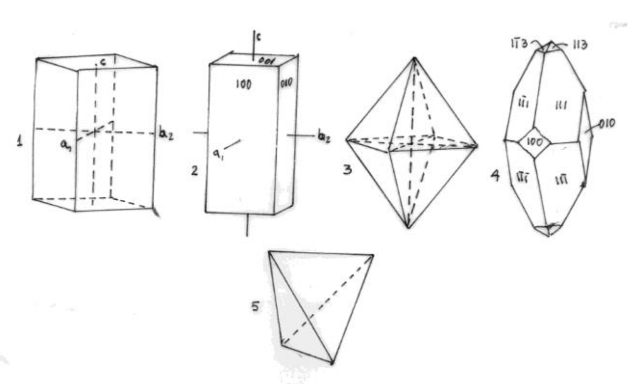


Figura 3-22: Sistema Tetragonal. 1: pinacoide o prisma de primer orden, 2: pinacoide o prisma de segundo orden, 3 y 4: bipirámide ditetragonal, 5: escalenoedro o esfenoidal.

El sistema **ortorrómbico** no presenta características para distinguirlo. Son comunes cristales en forma de tablillas. Los ángulos interfaciales que no son rectos son característicos de las especies químicas. Los ángulos intefaciales en zonas paralelas a un eje de simetría no son equivalentes aunque sean rectos (**Figura 3-23**).

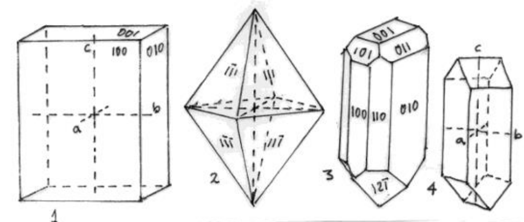


Figura 3-23: Sistema ortorrómbico: 1 y 2: bipiramidal (holoédrico o normal), 3 y 4: piramidal (hemimórfico).

Comentado [P1]:

Comentado [P2R1]:

El sistema **monoclínico** se presenta como cristales tabulares, paralelogramos o agujas. Los ángulos interfaciales son característicos de la especie y se deben medir siempre (**Figura 3-24)**.

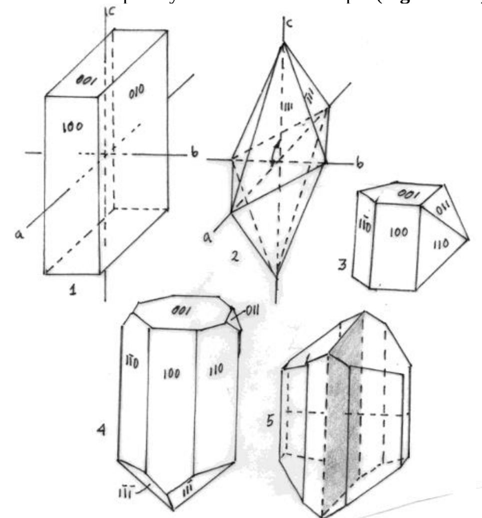


Figura 3-24: Sistema monoclínico. 1, 2 y 5: prismático (holoédrico o normal), 3: esfenoidal o hemimórfico, 4:

domal.

Los cristales del sistema **triclínico** se caracterizan por la ausencia de ángulos rectos. Son comunes rombos, agujas y tablillas. Ocasionalmente se ven figuras con seis y ocho lados, generalmente irregulares.

Pleocroísmo

El examen de los cristales mediante el uso de luz polarizada, con el polarizador puesto pero no el analizador, permite determinar, al girar la platina, si hay direcciones en las cuales el cristal es menos transparente, y también pueden presentarse cambios de color, fenómeno denominado en general ***pleocroísmo*** **(Figura 3.25).**

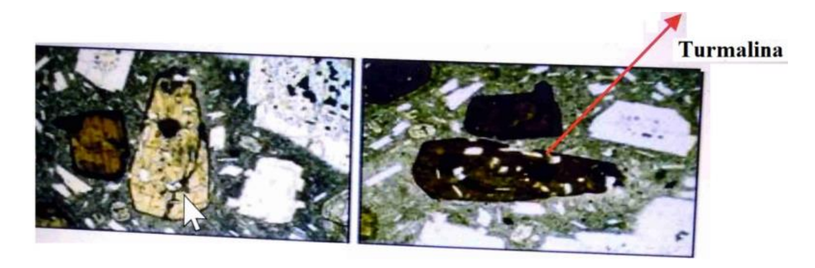


Figura 3.25: Variación de la absorción las diferentes longitudes de onda, en un mineral pleocroico, en función de su orientación. Ejemplo de mineral con pleocroísmo intenso, al girar la lámina 90º el color varía desde un amarillo claro hasta un marrón oscuro [10]

Esto se debe a que cuando el cristal está con su eje óptico horizontal, coincidiendo con el plano de vibración del polarizador, transmite solo el rayo extraordinario, y cuando está vertical (normal al plano de vibración del polarizador) sólo transmite el rayo ordinario. Si el cristal muestra una diferencia de velocidad de transmisión de la luz en esas posiciones, es llamado ***anisotrópico,*** pero si, además, quitando el analizador, también muestra una diferencia de absorción, entonces es ***dicroico*** o ***pleocroico***. Un cristal de estas características es opaco al rayo ordinario y transparente al extraordinario, o viceversa. Más frecuentemente, lo que se ve es una diferencia en tinte, apareciendo un rayo quizás, amarillo y el otro rojo.

Una sustancia pleocroica no muestra este efecto cuando se la mira a lo largo del eje óptico.

En cristales biaxiales, puede haber tres ejes de absorción y tres colores pleocroicos posibles (tricroísmo). En el sistema ortorrómbico, los ejes de absorción y los ejes del cristal coinciden; en el sistema monoclínico, sólo el eje *b* coincide con un eje de absorción, y en el sistema triclínico, no hay una relación necesaria entre los dos conjuntos de ejes.

Para determinar si un cristal es o no pleocroico basta con girarlo en la platina del microscopio. En los cristales coloreados dimétricos (Hexagonal y Tetragonal) o uniaxiales, se determinan dos colores, debido a sus dos medidas iguales parametrales, mientras que, en los cristales trimétricos (Rómbico, Monoclínico y Triclínico), puede haber tres intensidades o tonalidades distintas, pues tienen tres ejes cristalográficos diferentes. Las intensidades máximas o de mayor absorción corresponden a las secciones paralelas al eje *c*, lo que es lo mismo a la dirección de vibración del rayo más lento y el índice de refracción mayor.

Se deben buscar secciones paralelas por lo menos a uno de los ejes del elipsoide, (sección paralela al eje *c*); luego se orienta el cristal, determinando las direcciones de vibración correspondiente a los rayos más lentos y a los rayos más veloces. La dirección de vibración de los rayos más lentos, corresponde al mayor índice de refracción y mayor intensidad de color. Se anota el color observado en esa posición. A continuación se gira la platina a 90° y se anota el nuevo color, correspondiente a los rayos más veloces y de menor índice de refracción. En las secciones basales de los cristales anisótropos, el eje cristalográfico *c* es perpendicular al plano de la platinsa, por lo que al hacer girar la platina, el mineral coloreado no cambia de intensidad de color y al colocar el analizador (minerales anisótropos uniaxiales), esta sección se comporta como isótropa [10].

Elongación

La elongación es la relación entre las dimensiones principales del cristal (eje cristalográfico *c*) y la magnitud de los índices de refracción correspondientes a ellas. Si en la dirección más larga del mineral

vibra el componente lento se dice que el mineral presenta ***elongación positiva*** o es "***largo-lento***". En caso contrario se habla de "**largo-rápido**" o de ***elongación negativa***.
El procedimiento determinación es el siguiente: se utiliza un compensador, lámina o cuña ya que esta tiene su componente rápido vibrando en la dirección más larga. Se centra el cristal a observar en el retículo, y luego se coloca la dirección de alargamiento del cristal en dirección N-S. Entonces se gira la platina a la dirección de extinción más cercana, en donde las ondas de vibración están ubicadas N-S y E-O. A continuación se gira la platina a 45° en dirección horaria, en su máxima iluminación, colocando así la posición de los rayos polarizados en la misma posición del retardo de la cuña compensadora. Se coloca entonces la cuña compensadora en el microscopio y esta produce un retardo en el rayo que vibra a 45°, sin afectar al que se encuentra perpendicular a este. Al colocar el compensador será posible observar dos fenómenos: si el color ha bajado el material es de elongación positiva (+) o "largo-lento" (el haz rápido del compensador ha coincidido con el lento del cristal, en la dirección de alargamiento) (Figura 3.26). Si en cambio, el color de interferencia sube el espécimen es largo-rápido (el rápido del compensador ha coincido con el rápido del cristall, en la dirección de alargamiento), y el signo de elongación es negativo (-) [10].

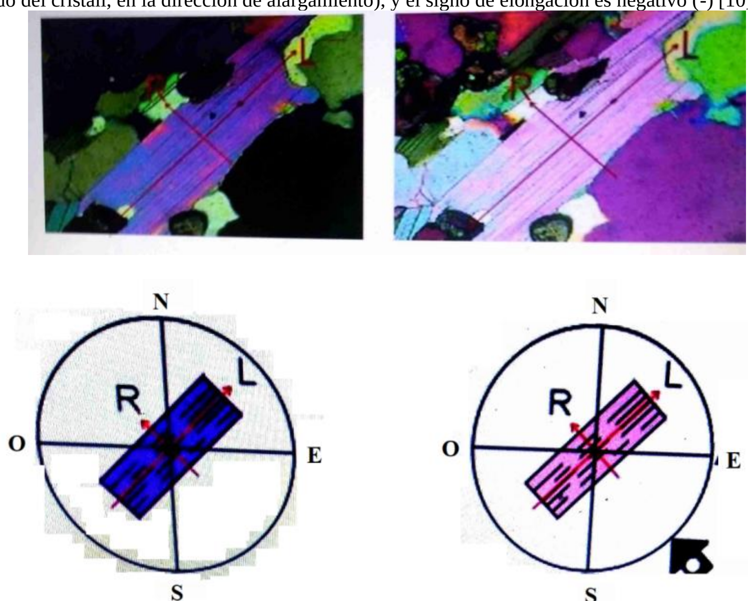


Figura 3.26: magen 10. Elongación positiva en la muscovita, se produce una adición [10].

Pleocroísmo

El ***pleocroísmo*** es la facultad que presentan alguos cristales y minerales de absorber la lu de distinta manera en función de la dirección de la luz incidente polarizada (sin el analizador). Un mismo cristal birrefringente puede aparecer con coloraciones diferentes dependiendo de la orientación con la que haya quedado situado en una preparación microscópica (Figura 3.27).

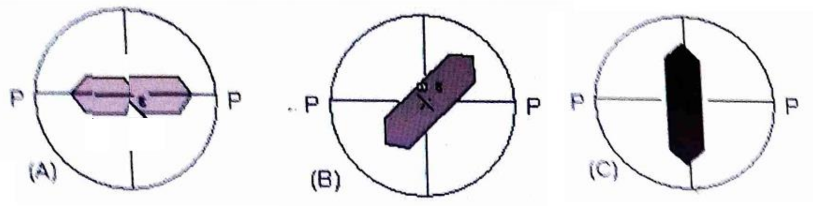




Figura 3.27: arriba: Pleocroísmo. El cristal expuesto a luz proveniente del polarizador presenta absorción general fuerte para luz que vibra paralela a ω .en (A) el cristal es incoloro, en (B) elcristal es grisy en (C) el cristal absorbe casi toda la luz que vibra E-O. Abajo: pleocroísmo de la turmalina al rotar un polarizador [11].

Las coloraciones visibles son dos (**dicroísmo**) en los cristales birrefringentes uniaxiales , y tres (**tricroísmo**) en los boaxiales. Esos fenómenos se deben a la existencia en el cristal de direcciones privilegiadas en las cuales son refractados los rayos según su longitud de onda.

Los sistemas cristalinos tetragonal, trigonal y hexagonal únicamente pueden mostrar dos colores y se denominan cristales dicroicos. Los de los sistemas ortorrómbico, monoclínico y triclínico muestran tres y se denominan tricroicos. Por ejemplo, la hiperstena, con dos ejes ópticos, puede tener aspecto rojo, amarillo o azul cuando está orientada en de tres formas diferentes según las tres direcciones del espacio de sus ejes cristalinos. Los minerales del isométricos no pueden exhibir pleocroísmo. La turmalina se caracteriza por exhibir un fuerte pleocroísmo. Las gemas a veces se cortan y ajustan para resaltar su pleocroísmo o para ocultarlo, dependiendo de los colores y de su atractivo.

Los colores pleocroicos están en su máximo cuando la luz es polarizada en paralelo con un eje cristalográfico. Los tres ejes del espacio se designan como X, Y y Z. La posición de estos ejes en un cristal puede ser determinada mediante la visualización de patrones de interferencia conoscópicos. Cuando hay dos ejes ópticos, la intersección aguda de los ejes resulta Z para los minerales positivos y X para los minerales negativos; y la bisección obtusa resulta alternativamente los ejes (X o Z). Perpendicular a ambos se halla el eje Y. El color se mide con la polarización paralela a cada dirección. Una fórmula registra la cantidad de absorción en paralelo a cada eje de forma que $X < Y < Z$, con la dirección menos absorbente a la izquierda y la más absorbente a la derecha.

El pleocroísmo es una herramienta extremadamente útil en mineralogía y gemología para la identificación de minerales gemas, ya que el número de colores visibles desde diferentes ángulos puede identificar la estructura cristalina posible de una piedra preciosa o un mineral, y por lo tanto ayudar a clasificarlo. Minerales muy similares, a menudo tienen diferentes esquemas de color pleocroicos. En estos casos, se examina una lámina delgada[15] del mineral bajo luz polarizada con un microscopio petrográfico.

***Descripción** de un cristal*

Una descripción típica del aspecto de un cristal debe ser acompañada por un diagrama como el de la **Figura 3-28**, indicando:

- sistema: monoclínico *a:b:c* = 0.6124:1:2.689, β = 99°
- clase: prismático
- color: incoloro
-Hábito: cristales tabulares o columnares bien formados, alargados a lo largo del eje *c*, mostrando caras pinacoide {010}, clinodomo {011} y prisma {110}.

[15] **Las láminas delgadas** o secciones delgadas son preparaciones que se realizan en rocas para su estudio con microscopio petrográfico, y que consisten en rodajas de la roca de un espesor de unas 30 µm que se adhieren a portaobjeto mediante resina epoxi o bálsamo de Canadá, y posteriormente ser recubiertas porun cubreobjetos. También se puede realizar esta preparación en sedimentos sueltos si previamente se les añade una resina que, al fraguar, se comporta como si fuera el cemento de la roca.

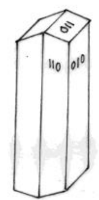


Figura 3-28: Dibujo de un cristal para su descripción.

Figuras de interferencia

Este método permite encontrar las direcciones ópticas en cristales y trozos de cristal que no posean forma externa característica.

Si una sección delgada de un cristal uniaxial se coloca en la platina con el eje óptico vertical, se comporta como isotrópico y se muestra extinguido en cualquier posición entre polaroides cruzados, con luz paralela. Pero si se se lo ilumina con luz polarizada fuertemente convergente mediante un condensador de foco corto, mucha de la luz convergente que entra en el cristal no será paralela al eje óptico (**Figura 3-29**). Ocurrirá entonces separación entre el haz ordinario y el extraordinario, produciendo colores de interferencia. Como muestra la **Figura 3-29**, cuanto más convergente sea el rayo, más largo será el pasaje del mismo a través del cristal y mayor la retardación del rayo lento con respecto al rápido, y consecuentemente mayor el orden del color de interferencia. La **Figura 3-30** muestra las posiciones de los conos de diferente retardación, correspondiendo el más interno a p. ej., amarillo de primer orden, el segundo a rojo de primer orden, el tercero a azul de segundo orden, etc.

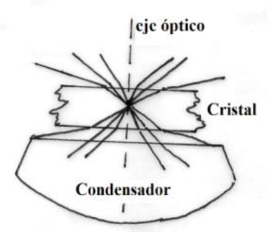


Figura 3-29: Formación de figuras de interferencia.

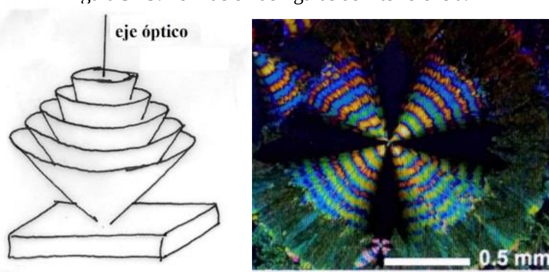


Figura 3-30: izquierda: Posición de los conos de diferente retardación. Derecha: esferulita compacta y fina de ácido hipúrico creciendo a 75-85 °C desde el fundido en película delgada. Fibras rectas, plegadas con bandas grandes y pequeñas, mostrando los colores de diferente retardación (curvas isocromáticas y las isogiras *(vide infra*) [9],

Cuando se miran los conos desde arriba, se ven figuras como la de la **Figura 3-31**, siendo las barras oscuras, o ***isogiras***, los planos de vibración del polarizador y el analizador. Las ***curvas isocromáticas*** corresponden a diferentes retardaciones encontradas en el cristal y son de orden creciente del centro al exterior

de la figura. Obviamente, el aspecto de la figura no cambia por rotación de la platina.

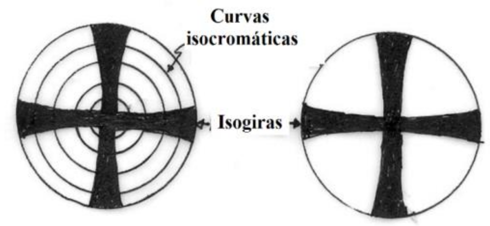


Figura 3.31: Figura uniaxial en el eje óptico. a) Cristal grueso o altamente birrefringente, b) cristal poco birrefringente o delgado

Cuando se mira entre nícoles cruzados un cristal isótropo (cúbico) tanto en luz paralela como convergente, siempre aparece oscuro, mientras que un cristal uniaxial visto a lo largo de su eje óptico se verá oscuro con luz paralela, pero mostrará las figuras de interferencia con luz convergente.

Para ver las figuras de interferencia es necesario observar la apertura más que el plano de la imagen del objetivo. Esto puede hacerse removiendo el ocular y mirando a la parte posterior del objetivo (método de Lasaulx), por medio de la lente de Bertrand montada en el tubo y complementando al ocular, o por medio de una lente colocada encima del ocular (método de Becke).

Cuando el eje óptico del cristal bajo examen no está exactamente vertical, sino que está ligeramente inclinado hacia un lado, la figura de interferencia resultante se desplaza hacia dicho lado, y el centro de la cruz oscura y las curvas coloreadas simplemente se desplazan hacia el mismo lado (**Figura 3-32**). Si la inclinación del eje es muy grande, puede caer fuera de los límites del campo, y sólo se verá un brazo de la cruz. Si se rota la platina el eje óptico rotará alrededor del eje del microscopio, pero la posición de las isogiras relativa al eje óptico está fija, y consecuentemente los brazos de la cruz permanecerán N-S y E-O y sucesivamente se moverán a través el campo de vista cuando se rota la platina (**Figura 3-32**).

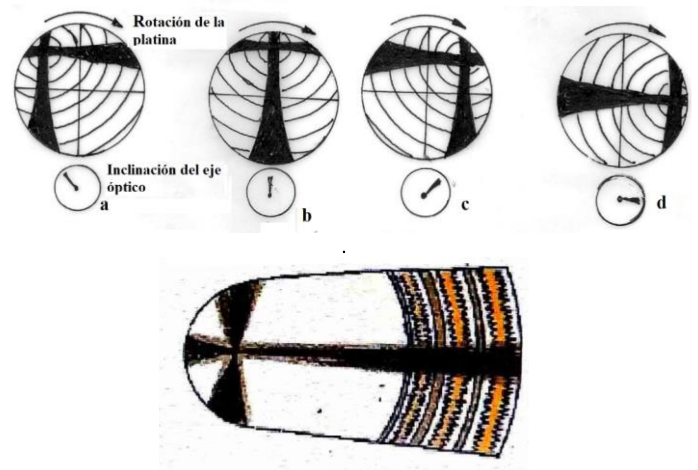


Figura 3-32: Figuras de eje óptico uniaxial inclinado. Abajo: esferulita de oxalato de amonio mostrando el efecto [12].

Procedimiento de obtención de figuras de interferencia.

La obtención de la figura de interferencia es relativamente sencilla. Se elige un grano apropiado, y se enfoca cuidadosamente el microscopio, utilizando luz polarizada cruzada y aumento alto, se inserta la

lente conoscópica[16] desplazado, al máximo hacia arriba, casi en contacto con la muestra y la lente de Bertrand. Los diafragmas de campo y de apertura deben estar abiertos al máximo. Usar objetivo de gran aumento (x40 a x50), con buenos ajustes de centrado con respecto al eje de giro de la platina. En función de cómo este orientado el material con respecto al eje o ejes ópticos, se observan distintos tipos de figuras de interferencia. Según la figura obtenida se podrá establecer si el mineral analizado es uniaxial o biaxial. En general y en la sección más favorable, la figura uniaxial se caracteriza por la formación de una cruz maltesa oscura que no se rompe al girar la platina.

Se pueden observar la isogiras que coinciden con el analizador y el polarizador y las isocromáticas. Ambas constituyen la figura de interferencia de los cristales anisótropos. En un cristal biaxial, también en el caso de la sección más favorable, se obtiene asimismo una cruz negra, pero ésta se rompe al girar la platina. La utilización de una lámina compensadora en cualquiera de las figuras mencionadas aporta además el signo óptico (positivo o negativo) de los cristales, tanto uniales como biaxiales.

Determinación del signo óptico

El método conoscópico (luz convergente) permite medir el signo óptico aún de fragmentos de cristales. Cuando se coloca un compensador con su rayo lento en posición NE-SE sobre la figura de interferencia, ocurre compensación en dos cuadrantes opuestos y adición en los otros dos. Si la adición ocurre en los cuadrantes NE-SO, donde la vibración del rayo extraordinario es paralela a la dirección del rayo lento del compensador, entonces el rayo extraordinario debe ser el lento, y la sustancia es positiva. Obviamente, en los otros cuadrantes (NO-SE), los rayos lentos no son paralelos y se obtiene compensación.

Los cuadrantes de compensación se reconocen por el descenso del orden del color. En el caso del compensador de mica, el cambio es marcado por un par de puntos negros cerca del centro de la cruz (**Figura 3-33 a**), con un compensador de selenita el color es amarillo (**Figura 3-33 b**) y con la cuña de cuarzo los colores se mueven hacia afuera en los cuadrantes de compensación (**Figura 3-28c**).

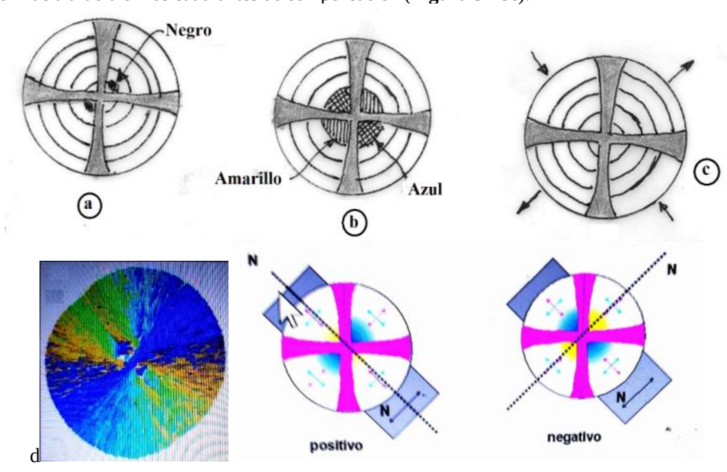


Figura 3-33: Arriba: Efecto de los compensadores en la figura de eje óptico de un cristal negativo. a) placa de mica de ¼λ mostrando los puntos negros cerca del centro, b) placa de selenita de rojo de primer orden, c) cuña de cuarzo. Las flechas muestran el movimiento de las curvas de color (hacia afuera en el cuadrante de compensación); d: simulación de campo de fase de una morfologúa policristalina. bidimensional con formación de una esferulita, en pasos temporales adimensionales,con compensación en los cuadrantes NO-SE [13]. Abajo: imágenes de determinación del signo óptico (N:índice de refracción menor, rayo lento)-.

La figura de destello (flash)

Cuando el eje óptico está situado horizontal sobre la platina, aparece una figura de interferencia llamada figura de destello (**Figura 3-33**), que consiste en dos hipérbolas oscuras mal definidas que aparecen y desaparecen sobre el campo visual muy rápido cuando es rotada la platina. El eje óptico gira en los cuadrantes

[16] Lente conoscópica es el condensador que produce luz convergente.

donde las isogiras dejan el campo en rotación horaria. Las isogiras se acercan y se unen en el centro del campo, para formar una cruz difusa de extinción, cuando el eje óptico está en posición N-S o E-O. Consecuentemente, la localización del eje óptico y la determinación del signo son relativamente fáciles. Para esto último, se coloca el eje óptico en la dirección NO-SE, se remueve la lente de Bertrand y el condensador y se coloca la placa de compensación. El signo se determina observando los cambios de color y determinando si el eje óptico es la dirección de vibración del rayo lento o el rápido.

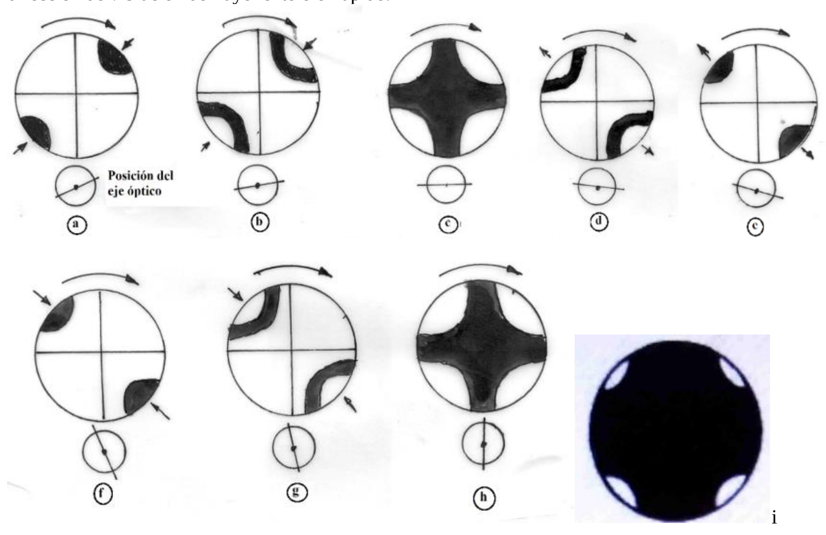


Figura 3-33: La figura de destello. La flecha curva indica la dirección de rotación de la platina, las flechas radiales la dirección del movimiento de las figuras. c muestra ω, h muestra ε,i: aspecto de la figura de desrtello.

La figura 3.34 muestra la carta de colores de interferencia para distintos minerales según Kerr.

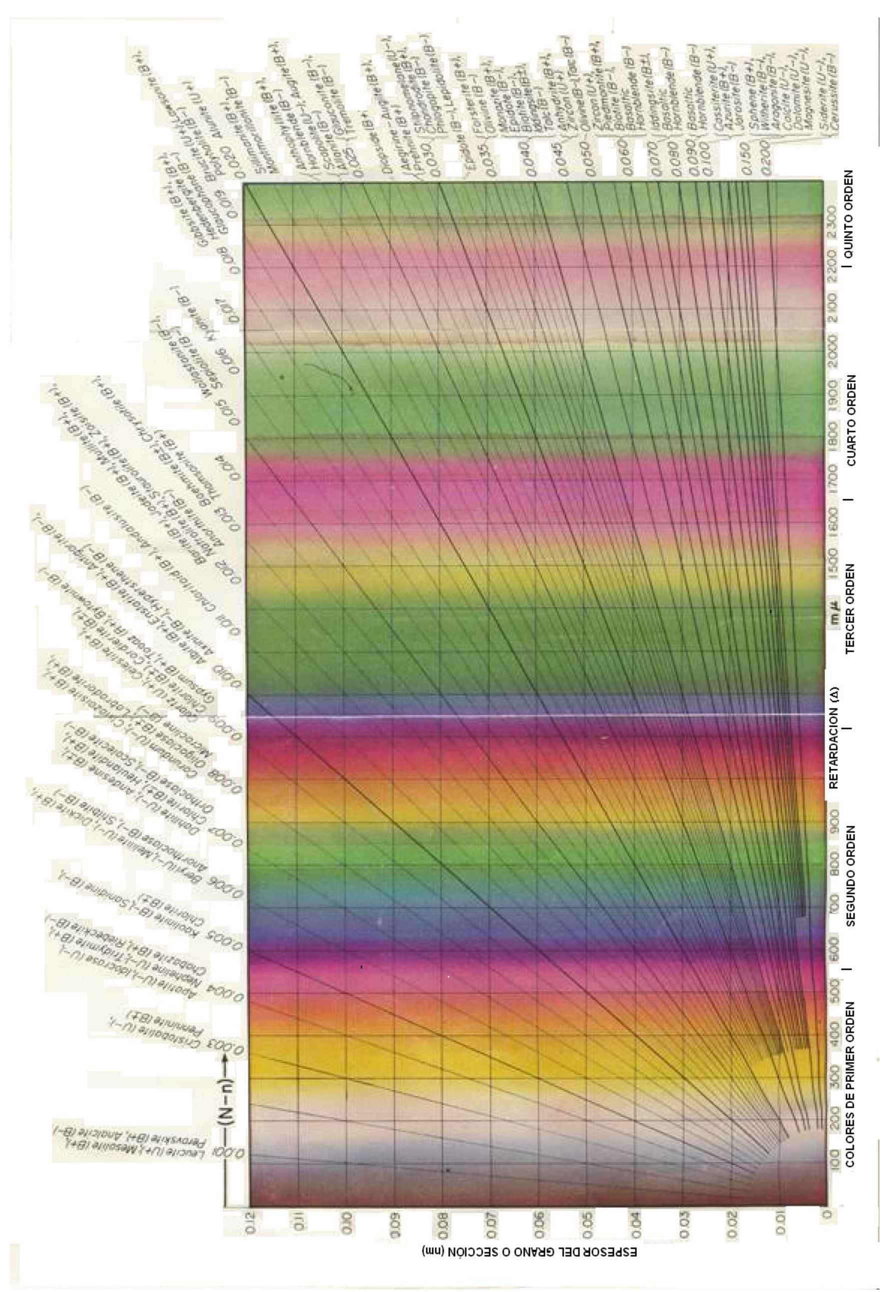


Figura 3.34: Carta de los colores de interferencia según Kerr.

Cristales biaxiales

Las figuras de interferencia de cristales biaxiales se nominan por la dirección óptica que es normal a la platina y sirven para los mismos propósitos que las figuras uniaxiales. Es más conveniente mirar al cristal

como un elipsoide de índices, con la apropiada dirección vertical, y una vez hecho esto, la relación de índices de refracción y otras propiedades pueden ser visualizadas una vez que se estableció la orientación del elipsoide.

La figura de bisectriz aguda

La figura de bisectriz aguda (**Figura 3-35**) recuerda a la figura del eje óptico uniaxial porque muestra curvas isocromáticas concéntricas, alrededor de dos ejes ópticos en lugar de uno. Las isogiras de la figura son hiperbólicas y se mueven hacia adentro y afuera cuando se gira la platina, uniéndose en el centro cuando el plano óptico está posicionado N-S o E-O (posiciones de extinción), y separándose cuando sus vértices pasan a través de puntos de emergencia de los ejes ópticos, en la posición de 45° (**Figura 3-35 a y c**). Si el ángulo óptico es pequeño, los vértices permanecen dentro del campo en su separación máxima, pero si el ángulo es bastante grande, los vértices caerán fuera de la posición de 45° (**Figura 3-35 h**). Es posible reconocer la figura aún cuando no se vean las curvas de color, por la velocidad de desaparición de las hipérbolas. Usando un objetivo con apertura numérica (AN) 0.65 de 4 mm, las isogiras dejan el campo visual desde la posición de extinción por un giro de 22 a 45° de la platina. Para un objetivo de mayor AN, los límites son considerablemente mayores.

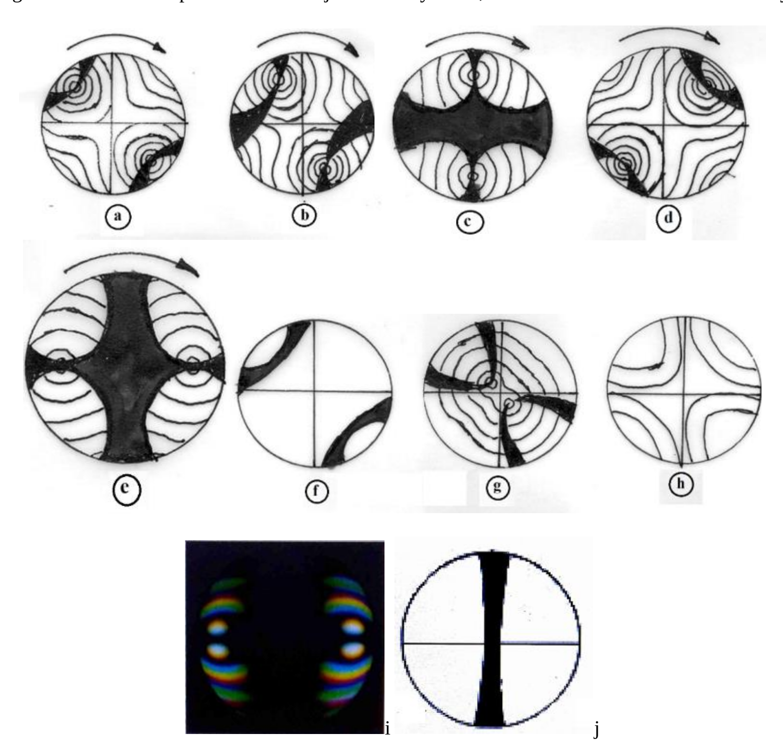


Figura 3-35: La figura de la bisectriz aguda. La flecha curva indica la dirección de rotación de la platina. a) melatopa u "ojo", c) posición de extinción (bisectriz obtusa N-S), e) posición de extinción (eje óptico normal al N-S), f) figura de bisectriz aguda para espécimen delgado o poco birrefringente, g) ángulo óptico pequeño, h) ángulo óptico grande, i) .- Figura de interferencia biaxial, j) Figura de interferencia biaxial de eje óptico centrado.,

Determinación del signo óptico

La figura se gira a una posición de 45° y se inserta el compensador. La compensación de las curvas isocromáticas ocurre en dos cuadrantes opuestos y la adición en los otros dos (**Figura 3-36**). Si una línea que una los cuadrantes de compensación forman un signo + con el rayo lento del compensador, el cristal es positivo.

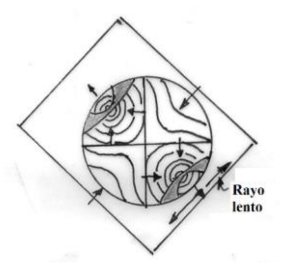


Figura 3-36: Movimiento de los colores al intercalar el compensador de cuña de cuarzo con un cristal positivo.

Figura del eje óptico biaxial

Si la luz pasa a lo largo del eje óptico, se produce una figura de interferencia similar a la de la del eje óptico uniaxial, salvo que tiene una única isogira que rota alrededor del eje óptico cuando se rota la platina. Cuando la isogira está en posición N-S o E-O, es recta e indica la traza del plano óptico (**Figuras 3-37 y 3.38**). A posiciones intermedias, la bisectriz aguda cae en el lado convexo de la isogira. La curvatura de la isogira a 45° depende del ángulo óptico V y sirve como una medida aproximada de 2V.

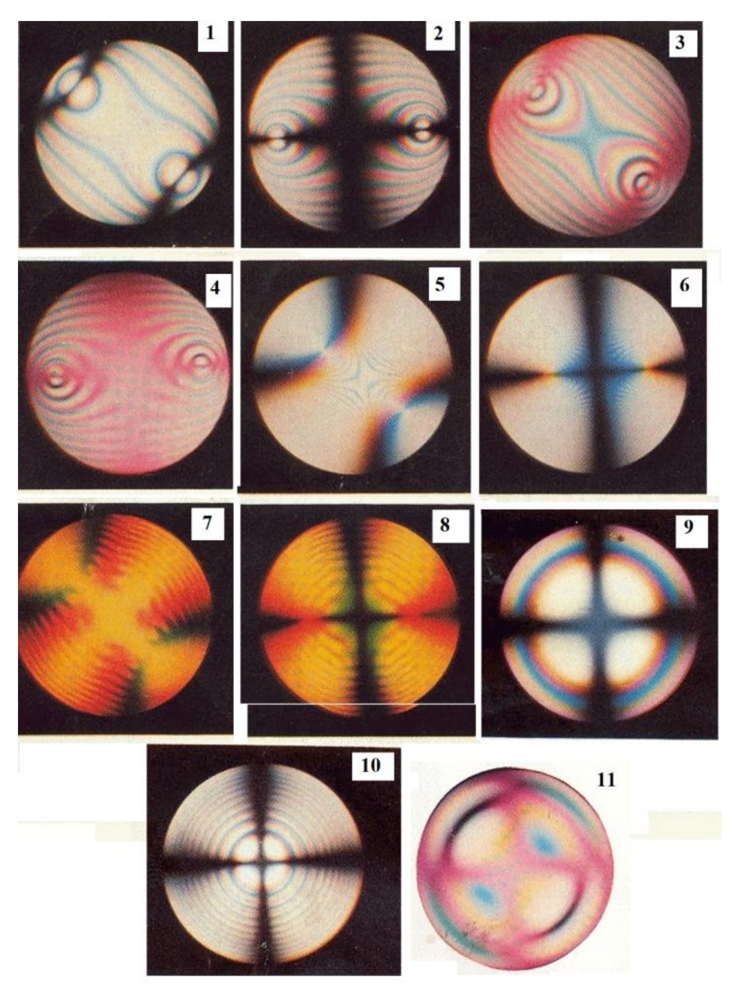


Figura 3-37: Figuras de interferencia: 1 muscovitra a 45º, 2) moscovita en posición paralela, 3) moscovita a 45º con placa de yeso, 4) muscovita en posición paralela con placa de yeso, 5) titania a 45º, 6) Titania, posición paralela, 7) brookita a 45º, 8) brookita, posición paralela. Figuras de interferencia uniaxial 9: cuarzo, 10; calcita, 11; figura de interferencia uniaxial con placa de interferencia de cuarzo.

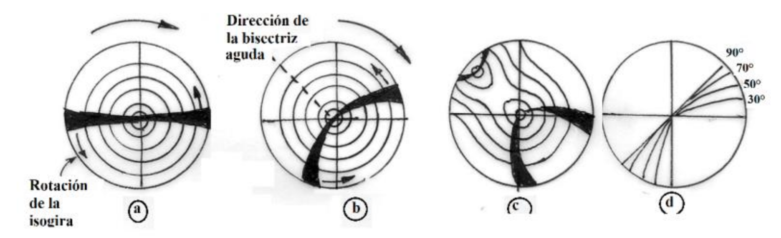


Figura 3-38: Figura de eje óptico biaxial. La flecha curva indica la dirección de rotación de la isogira. c) relación a la figura de bisecriz aguda mostrada por un cristal cn pequeño ángulo óptico. d) Método para estimar 2V de la curvatura de la isogira.

La Figura 3.39 muestra las diferencias entre las figuras de inyerfderencia unaxial y biaxial.

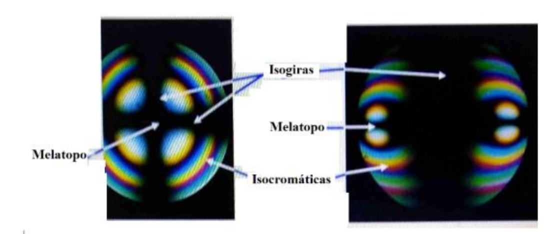


Figura 3.39: Figura de interferencia uniaxial (izquierda) y biaxial (derecha)

Determinación del signo

Orientando la bisectriz aguda en la posición NO colocando el lado convexo de la isogira apuntando hacia ese lado, e insertando el compensador, la compensación se marca por el alejamiento de los colores de la bisectriz aguda. Si la compensación ocurre en la dirección NO-SE, el cristal es positivo. (**Figura 3-38**).

Figura de bisectriz obtusa

Esta figura es completamente análoga a la figura de destello uniaxial, excepto que las isogiras no se mueven tan rápidamente (**Figura 3-40**). En general, las isogiras dejan el campo desde la posición de extinción en un ángulo de rotación de 12 a 18° de la platina, para un objetivo con AN 0,65 de 4 mm.

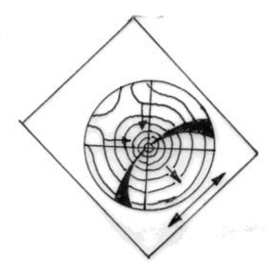


Figura 3-40: Movimiento de colores con compensador de cuña de cuarzo con un cristal positivo.

Determinación del signo

La bisectriz aguda gira en los cuadrantes que la isogira abandona cuando se rota en sentido horario la platina. Una vez que la bisectriz aguda es localizada aproximadamente, se retira el condensador y la lente de Bertrand y la platina se rota hacia la posición de extinción más cercana, donde la bisectriz está N-S o E-O. La platina se rota a la posición de 45°, y con los compensadores es posible determinar si la bisectriz aguda es el rayo lento o rápido.

Figura del eje óptico normal

Esta figura también es análoga a la figura de destello uniaxial, y sus isogiras se mueven igualmente rápido. En general, las isogiras difusas dejan el campo, desde la extinción, en una rotación de 5 a 10° de la platina, para un objetivo con AN 0.65 de 4 mm.

Determinación del signo

La bisectriz aguda entra en los cuadrantes donde las isogiras abandonan el campo en rotación horaria.

La bisectriz aguda es localizada como antes, y el signo se determina sobre el espécimen.

Orientación óptica

La orientación óptica es la relación entre las direcciones ópticas y los ejes cristalográficos del cristal. Esta orientación es usualmente expresada con figuras como las de la **Figura 3-41**, en las cuales las flechas y líneas punteadas se usan para indicar las direcciones ópticas. Se usan ciertas abreviaciones y símbolos:

BXA = bisectriz aguda
BXO = bisectriz obtusa
OA = eje óptico
ON = óptico normal
Opt.pl.= plano óptico
Λ = "hace un ángulo con"
X,Y,Z = "ejes de elasticidad" o direcciones α, β, γ



Figura 3-41: Movimiento de las isogiras en la figura de bisectriz obtusa. Las flechas curvas muestran la dirección de movimiento de la platina, las radiales el movimiento de las isogiras. Los círculos pequeños indican la posición de la bisectriz aguda.

En el sistema ortorrómbico las direcciones ópticas y cristalográficas coinciden, en el sistema monoclínico, sólo el eje *b* coincide con una dirección óptica, y en el triclínico no hay una relación necesaria. La correlación del carácter de la extinción con las figuras de interferencia permite una clasificación definida de los cristales de acuerdo con el sistema (**Figura 3-42**).

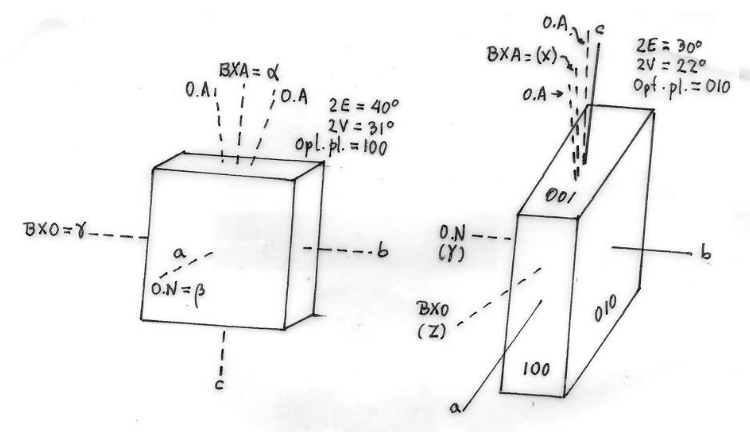


Figura 3-42: Ejemplos de diagramas mostrando la orientación óptica.

Determinación de índices de refracción

Sustancias isotrópicas

Si un material isotrópico es sumergido en un medio cuyo índice de refracción menor, los bordes de los granos se ven fácilmente debido a que la luz es curvada o refractada, mientras que si el medio tiene el mismo índice de refracción que las partículas, éstas no se verán. Cuando los fragmentos cristalinos tienen

aproximadamente forma de lentes convergentes, si el medio de suspensión tiene índice de refracción menor, los fragmentos tienden a producir luz convergente. Cuando las partículas son iluminadas por un estrecho haz de luz paralela y observadas al microscopio, están rodeadas por un halo brillante, conocido como línea de Becke. Cuando el microscopio es enfocado hacia arriba subiendo el tubo, el halo se mueve hacia adentro hacia el punto focal de la partícula en forma de lente (Figura 3.43). Si el medio tiene índice de refracción mayor que el de la partícula, ésta actúa como una lente divergente y la línea de Becke se mueve hacia afuera cuando se sube el objetivo (**Figura 3-44**). La línea de Becke es mostrada no sólo por fragmentos sino también por cristales con aristas verticales y por gotículas esferoidales como burbujas o gotas de emulsión. Como regla mnemotécnica, al subir el foco del microscopio, la línea de Becke se mueve hacia el medio de mayor índice de refracción.

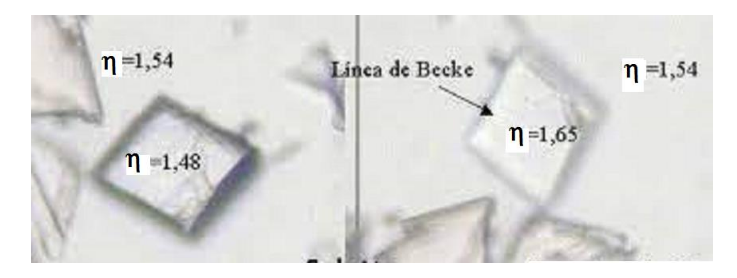


Figura 3.43: Desplazamiento de la línea de Becke al cambiar la relación de índices de refracción. Cristal de calcita, izquierda, cristal enfocado, derecha, cristal desenfocado.

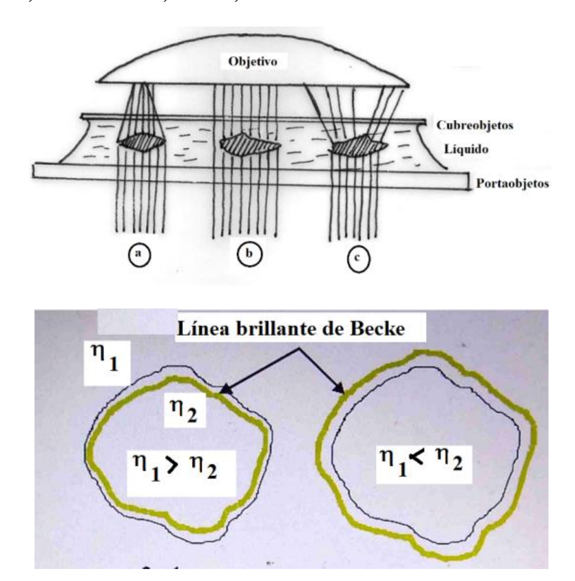


Figura 3-44: Efecto del índice de refracción. Arriba; a) $\eta_{partícula} > \eta_{medio}$; b) $\eta_{partícula} = \eta_{medio}$, c) $\eta_{partícula} < \eta_{medio}$. Abajo: aspecto de los cristales en las situaciones extremas.

Procedimiento

El método principal es el proceso de Iluminación Central que se basa en el fenómeno de la reflexión total de la luz incidente cuando pasa de un material a otro de mayor o menor índice de refracción. Este método se emplea para comparar con el medio de susapensión los índices de refracción de varios materiales en sección delgada. El procedimiento práctico es encontrar la línea de Becke. Para verla es necesario tener el diafragma iris parcialmente cerrado y el tubo de microscopio ligeramente levantado.

Lentamente se enfoca los contactos luminosos o línea de Becke subiendo (desenfocando) y bajando el tubo del microscopio hasta encontrar dicha luminosidad. Si el tubo del microscopio es levantado la línea de Becke se mueve hacia el medio que tiene mayor índice de refracción y cuando el tubo es deprimido la línea de Becke se mueve hacia el medio de índice de refracción más bajo.

El material (polvo cristalino molido o pequeños cristales) se suspende en diversos medios con índice de refracción conocido (**Tabla 3-II**). Se usa un condensador de foco largo para producir un haz estrecho de luz prácticamente paralelo y un objetivo 10X (también puede usarse uno 45X). Se usa un filtro amarillo o luz proveniente de una lámpara de sodio. Se desciende el objetivo y el iris se acomoda para dar un estrecho cono enfocado aproximadamente en el objeto. Observar el movimiento de la línea de Becke.

El método de media sombra

Un método para determinar si el índice de refracción de la partícula es mayor o menor que el del medio consiste en sombrear la mitad del campo de visión del microscopio, usando luz blanca, y notar cuál lado de la partícula se sombrea. Si la partícula se sombrea del mismo lado que el campo del microscopio, entonces ésta tiene el índice de refracción mayor, si se sombrea del lado opuesto, el medio tiene índice de refracción mayor (**Figuras 3-45 y 3-46**). Cuando el índice de refracción de la partícula es cercano al del medio, las sombras observadas en la partícula pueden ser coloreadas. La aparición de un azul claro en el lado "brillante" y un borde rojo pálido o marrón (café) del lado sombreado indica que el índice de refracción del medio y de la partícula son iguales para luz amarilla. En esas condiciones la exactitud del método puede ser del orden de ± 0,001, si el líquido no tiene dispersión muy grande. La sombra se puede producir insertando una tarjeta debajo de la platina oscureciendo aproximadamente 4/5 de la abertura del objetivo. Alternativamente, el microscopio está provisto con una ranura para el compensador o un analizador de lámina. El analizador o el compensador pueden ser introducidos a mitad de camino para oscurecer parte del campo. Es necesario que la partícula esté en el punto focal del condensador o encima de él, en caso contrario los efectos se invertirán. Se desciende el condensador y se usa un objetivo de baja potencia. En condiciones ideales es posible medir índices de refracción en ± 0,0005 con el método de Becke y de la media sombra, aunque en la práctica los errores pueden ser hasta de ± 0,002.

TABLA 3-II

Medios para medir índices de refracción

Substancia	$\eta_{D.20°C}$	Sustancia	$\eta_{D.20°C}$
Metanol	1.3288	Benceno	1.5017
Agua	1.3330	Ioduro de etilo	1.5138
Acetona	1.3592	Anisol	1.5178
Acetato de etilo	1.3727	Trimetilénbromuro	1.5238
n-Hexano	1.3755	Clorobenceno	1.5250
n-Heptano	1.3872	Ioduro de metilo	1.5310
n-Butanol	1.3991	Bromuro de etileno	1.5383
Cloruro de n-butilo	1.4022	p-Nitrotolueno	1.5466
1,4 Dioxano	1.4223	Nitrobenceno	1.5526
Metil ciclohexano	1.4235	Fosfato de tri-o-	
Etilénglicol	1.4318	cresilo	1.5582
Citrato de etilo	1.4434	Bromobenceno	1.5602
Cloruro de etileno	1.4453	o-Toluidina	1.5725
Trimetiléncloruro	1.4476	Anilina	1.5864
Ciclohexanona	1.4507	Bromoformo	1.5973
Ciclohexanol	1.4678	o-Iodotolueno	1.6095
Dietanolamina	1.4782	Quinaldina	1.6120
Trietanolamina	1.4853	Iodobenceno	1.6205
p-Cimeno	1.4908	Quinolina	1.6272
s-Tetracloroetano	1.4943	s-Tetrabromoetano	1.6378
Tolueno	1.4957	α-Bromonaftaleno	1.6585
		Ioduro de metileno	1.74

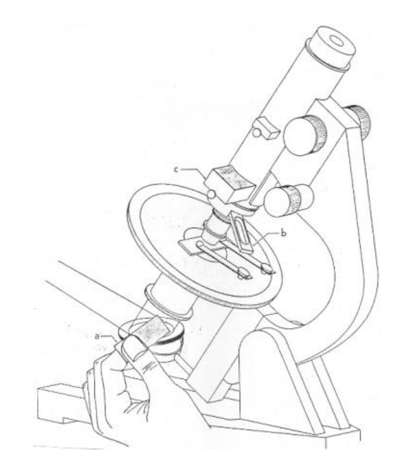


Figura 3-45: Técnica de la media sombra.

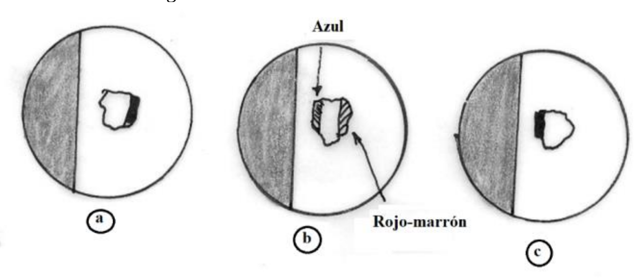


Figura 3-46: Ensayo de la media sombra. a) $\eta_{partícula} < \eta_{medio}$, b) $\eta_{partícula} = \eta_{medio}$, c) $\eta_{partícula} > \eta_{medio}$.

Cristales uniaxiales

Cuando un cristal uniaxial está en extinción, sólo emerge un rayo polarizado y va al analizador, que lo rechaza. Si se quita el analizador, entonces el rayo continúa al ocular y se verá el cristal iluminado contra un fondo también iluminado. Como sólo un rayo emerge del cristal, el cristal muestra sólo un índice de refracción. Si el eje óptico del cristal está horizontal y muestra la orientación N-S, el rayo emergente es el extraordinario y el índice de refracción es ε, que puede ser medido por un método de inmersión.

Si el cristal está orientado con su eje *c* E-O, sólo sale el rayo ordinario y se puede medir el índice de refracción ω. El método es el mismo que para los cristales isotrópicos, con la única diferencia que en el caso de cristales uniaxiales es necesario primero alinear el cristal en la posición apropiada. Notar que ε se puede medir solamente si el eje óptico del cristal es horizontal sobre el portaobjetos y orientado N-S, y similarmente, ω sólo puede ser medido si la normal al eje óptico es horizontal.

Cristales biaxiales

Si un eje óptico puede ser colocado horizontal y N-S en la platina del microscopio polarizador, el cristal entonces muestra el índice de refracción característico de tal dirección óptica. Así, si un cristal negativo es orientado con su bisectriz aguda horizontal y N-S, dará el índice de refracción α. Un cristal positivo orientado en la misma forma dará γ. La inversa se obtiene con la bisectriz obtusa horizontal y orientada N-S. Tanto los cristales negativos como los positivos darán β cuando la normal óptica está horizontal o cuando la luz se mueve a lo largo de un eje óptico.

Método experimental

El material debe ser molido hasta un tamaño aproximado de tamiz de 100. Colocar unos seis granos

en el portaobjetos, cubrir con un cubreobjetos e introducir una gota del medio de suspensión por capilaridad entre porta y cubreobjetos. Mirar al microscopio. Notar el relieve o visibilidad de las partículas. Si se ven claramente, aparecen oscuras, opacas o gruesas, el índice de refracción del medio es probablemente muy diferente del de las partículas. Usando el método de Becke como guía, se prueba otro medio. Repartir el ensayo hasta que el método de Becke y el de media sombra dan un índice de refracción dentro de 0,005. Tomando el próximo medio encima o debajo, es posible estimar el índice a aproximadamente ± 0,002. En trabajos precisos, es conveniente controlar el índice del medio final con un refractómetro. Con alguna experiencia, no es necesario más de tres o cuatro ensayos.

Medios de inmersión

La **Tabla 3-II** muestra algunos medios de suspensión aplicables a compuestos orgánicos e inorgánicos. La ecuación

$$\eta = \frac{\eta_1 V_1 + \eta_2 V_2}{V_1 + V_2} \qquad (3.1)$$

proporciona aproximadamente el índice de refracción η de una mezcla de volúmenes V_1 y V_2 de dos componentes cuyos índices de refracción son η_1 y η_2. Los índices deben ser verificados con un refractómetro y deben conocerse dentro de ± 0,0005.

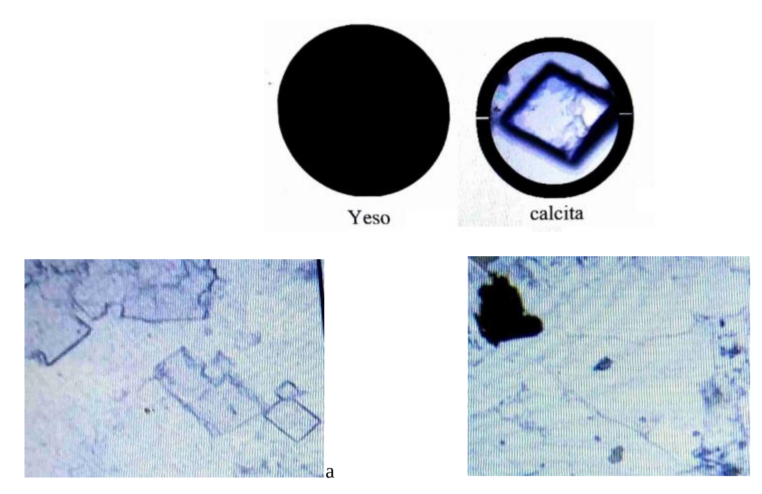
Relieve

Se define el relieve como la diferencia de índice de refracción del material considerado y elmedio de dispersión (en mineralogía, el bálsamo de Canadá), esta propiedad da una sensación de volumen entre el material y el medio utilizado, solo por tener distintos índices de refracción (Figura 3.47). El relieve depende solamente del índice de refracción del material y del medio de suspensión. Aquellos minerales con índice de refracción bajo (como la criollita frente al bálsamo de Canadá) e índice de refracción alto (como espinela, ídem) presentan un relieve fuerte. La diferencia será grande si el espécimen se destaca mucho, si no se destaca mucho la diferencia es pequeña y presenta contornos poco definidos. El relieve de un material se estima como:

Relieve alto, si la diferencia de índices es superior a 0,12

Relieve moderado si es una diferencia entre 0,04 y 0,12.

Relieve bajo, si existiera una diferencia menor a 0,04. Una característica de los materiales birrefringentes es que el relieve vario al girar la platina, tanto más cuanto mayor es su birrefringencia. En la práctica se realiza la diferencia entre el índice de refracción del material (muchas veces ya predeterminado) y el índice del medio de dispersión. Observando en el microscopio los contornos puede determinarse si presenta un relieve muy marcado, alto o bajo-



b

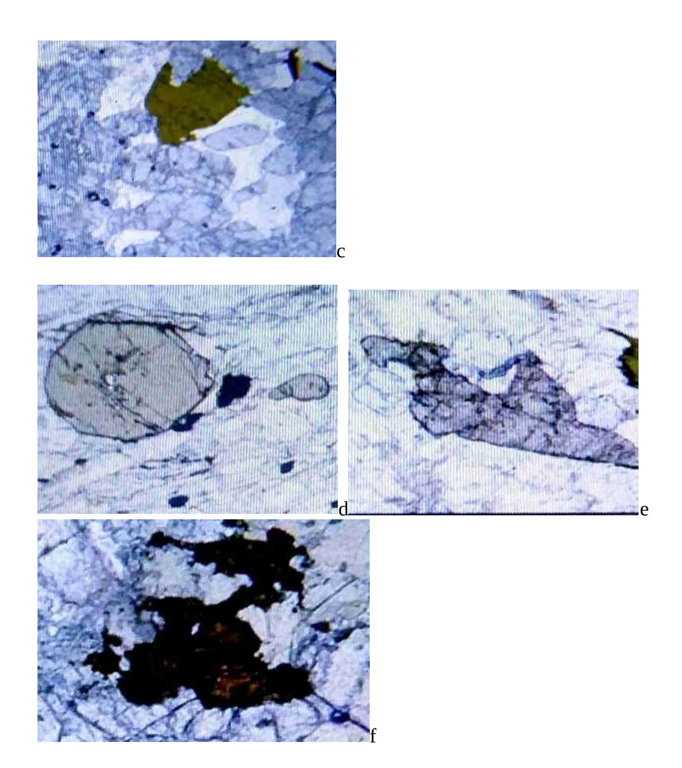


Figura 3.47: arriba: imagen sin relieve yeso) y con él (calcita), Centro uy abajo: Esquema de identificacion del relieve frente a bálsamo de Canadá (η = 1,55): a:relieve medio (+) fluorita,η = 1,43: b: relieve muy bajo (+), cuarzo ,η = 1,55: c: relieve medio (+), apatita (incoloro), ,η = 1,64, turmalina, η = 1,65, d: relieve alto (+) granate (xenom) ,η = 1,80; e: relieve muy alto (+) Titania ,η = 1.98; f: relieve extremo (+) rutilo, ,η = 1.2,76 [10].

Aunque en la mayor parte de los casos, el relieve es directamente proporcional al índice de refracción se puede tener relieves negativos, bajos o moderados en el caso de minerales con índice de refracción muy bajos.

Zonado.

El zonado es la variación de la composición de los cristales, y se manifiesta frecuentemente por afectar al color y, entre polarizadores cruzados, se observa por cambios en la birrefringencia o en la xtinción (Figura 3.48).



Figura3.48: Zonado en un cristal de turmalina.

Rutina para la caracterización de los cristales

1.- Preparar cristales bien definidos, preferentemente entre 0,05 mm y 1 mm. de sección transversal. Pueden ser preparados en una gota en un portaobjetos, en cuyo caso deben hacerse varios portaobjetos con especimenes, o los cristales pueden ser hechos en pequeños tubos de ensayo. En cualquier caso, debe anotarse el procedimiento. Los cristales se montan, si es posible, en un medio inerte con índice de refracción similar al del mismo.

El procedimiento para preparar la muestra en el portaobjetos es colocar un portaobjetos sobre un bloque caliente, agregar una pequeña cantidad de sólido y disolver en una gota de agua destilada (o el solvente apropiado). Dejar evaporar hasta que se forma una incrustación en los bordes, agitar la incrustación hacia el centro de la muestra hasta que casi se disuelva. Remover las incrustaciones siguientes en la misma forma hasta que los cristales en el centro de la muestra estén suficientemente desarrollados. Remover el resto del licor madre con un capilar o un trozo de papel de filtro. Recristalizar, si es necesario, agregando una pequeña gota de agua alrededor del borde de la masa y dejando evaporar. Si se forma una masa o agregados, se utilizó demasiado material o el portaobjetos no era lo suficientemente limpio para permitir un esparcimiento apropiado de la gota.

A veces, se obtienen grandes cristales por lenta evaporación de la gota, lo que puede hacerse colocando las gotas en un pequeño desecador conteniendo solución saturada de nitrato de plomo o carbonato de sodio, que mantiene una alta humedad.

Cuando se usan solventes volátiles, es usualmente necesario cubrir el portaobjetos con un cristalizador invertido para evitar una evaporación muy rápida. Si la gota de solvente muestra una tendencia demasiado alta a desparramarse, la cristalización se hace mejor en un microtubo de ensayos o un portaobjetos excavado. Los cristales finos obtenidos por enfriamiento relativamente rápido o evaporación pueden centrifugarse o filtrarse en un microembudo Bunsen.

2.-Examinar con un microscopio de poder moderado. Dibujar o fotografiar los tipos representativos y medir los ángulos de perfiles que se repitan y sean característicos. Anotar los hábitos.

3.-Con el polarizador instalado, pero sin analizador, examinar los cristales en diferentes posiciones. Si aparecen cambios de color los cristales son pleocroicos.

4.-Examinar entre nicoles cruzados. Si los cristales son oscuros en todas las posiciones, proceder al paso 8. Si los cristales delgados muestran colores brillantes, la birrefringencia es grande. Si cristales relativamente gruesos muestran blancos, grises o amarillos sin tonos, la birrefringencia es pequeña. Anotar los resultados.

5.-Determinar el carácter de la extinción entre nícoles cruzados. Si la extinción es oblicua, medir el ángulo de extinción mediante varios experimentos.

6.-Si los cristales son alargados y coloreados entre nicoles cruzados, determinar el signo de elongación de varios especimenes. Colocar un cristal en la posición NO-SE entre polaroides cruzados e introducir el compensador. Si el color del cristal cambia a un orden menor, el signo de elongación es positivo y viceversa. Si el posible, controlar con varios compensadores y repetir con el cristal NE-SO, donde deben notarse efectos inversos. Si los cristales no muestran cambios de color marcados, pueden ser demasiado delgados o demasiado gruesos.

7.-Usando un objetivo con apertura numérica 0,65 de 4 mm, observar las figuras de interferencia mostradas por un cristal aislado. Estas se ven con ayuda de la lente de Bretrand, o removiendo el ocular u mirando en el fondo del objetivo. Debe usarse un objetivo de foco corto y los nícoles deben estar cruzados.

Identificar con su nombre mediante las figuras del texto. Si la figura es bien definida, dibujar sobre el dibujo previo del cristal. Mediante el uso de la **Tabla 3-III** se puede ahora identificar el sistema cristalino.

8.-Si los cristales son isotrópicos, se miden los índices de refracción. Si se obtienen figuras centradas, los índices de refracción pueden ser medidos en las dos posiciones de extinción. Estos índices se informan solamente como "mayor", "intermedio" y "menor".

9.-Si las figuras de interferencia muestran curvas bien marcadas de color, se determina el signo óptico mediante un compensador, preferentemente una cuña de cuarzo.

10.-Si se obtienen figuras de bisectriz aguda o eje biaxial, puede ser estimado el ángulo óptico en el aire 2E o el verdadero 2V.

}

}

TABLA 3-III

Uso del tipo de extinción y de figura de interferencia.

Extinción	Figura de interferencia		Sistema cristalino
I. Isométrica	ninguna cúbico		
II. Algunas isométricas, otras no.			
a) otras muestran	Destellante Tetragonal,		uniaxial
extinción paralela hexagonal o			o
	romboédrico.		
b) Otras muestran solo	uniaxial, Romboédrico	ángulo	óptico
extinción simétrica	inclinado		
c) Cristales mostrando	Uniaxial, Tetragonal	A.O.	centrado
extinción isométrica con 4 o 8 lados.			
d)Cristales mostrando	Uniaxial, Hexagonal o	A.O.	centrado
extinción isométrica			
	romboédrico		
con 3 o 6 lados.			
III. Solo paralela o simétrica			
a)paralela	Biaxial Ortorrómbico		centrada
b)Simétrica	Biaxial Ortorrómbico		inclinada
IV. Paralela, simétrica, oblicua			
a) Paralela	Biaxial Monoclínico		inclinada
b) Simétrica	Biaxial Monoclínico	no	centrada.

c) Oblicua	Biaxial Monoclínico		centrada
d) Isométrica (rara)	Biaxial, Monoclínico	A.O.	centrado
V. Todas oblicuas	Biaxial Triclínico	no	centrado

EXPLICACIÓN DE LA TABLA 3-III

Cada número romano designa el carácter de extinción mostrado por un grupo de cristales orientados al azar. El significado de la descripción de la columna central es:

Centellante uniaxial: sombras vagas que se unen en el centro del campo y retroceden muy rápidamente en cuadrantes opuestos cuando la platina es rotada.

Uniaxial, A.O inclinado: cruz oscura o un único brazo de cruz, siempre paralelo a los hilos N-S y E-O y siempre rectos. Pueden ser de espesor variable.

Uniaxial, A.O. centrado: cruz oscura cuyo centro es el centro del campo. No se mueve.

Biaxial centrada: Usualmente hipérbolas bien definidas que se unen en el centro del campo y retroceden cuando se rota la platina.

Biaxial inclinada: barra oscura o barras que se corren a lo largo del campo. Paralela y coincidente a los hilos cruzados en dos posiciones, de otra forma, curvadas. También tipo centrado biaxial cuando las hipérbolas no se juntan en el centro del campo.

Biaxial no centrado: Barra o barras curvadas no descritas arriba que nunca coinciden con los hilos oscuros. También el tipo de hipérbola biaxial cuyas barras oscuras nunca coinciden con los hilos cruzados y no se juntan en el centro del campo.

Biaxial A.O centrado: barra única, frecuentemente curvada, que rota alrededor del centro del campo como un eje.

ALGUNAS MUESTRAS DE CRISTALES DE SURFACTANTES

La **Figura 3-49** muestra el aspecto de cristales de estearato de sodio en su aspecto general, y un monocristal con indicación de los índices de algunas de las caras. Estos cristales fueron obtenidos a partir de una solución alcohólica diluida por Thiessen y Stauff **[12]**, bajo la forma llamada α, que es un hemihidrato **[13]** que por calentamiento se deshidrata dando la forma β, también monoclínica. La **Figura 3-45** muestra el aspecto de cristales de miristrato de sodio. El estearato de sodio tiene estructura monoclínica con a = 0,916 nm, b = 0,800 nm, c = 10,396 nm y β = 93° 43' **[12,13]**.

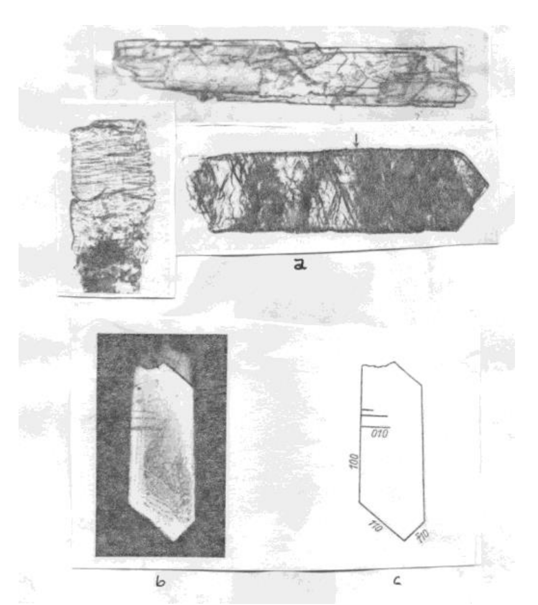


Figura 3-49: Cristales de estearato de sodio. a) aspecto general al microscopio, b: monocristal, c: índices cristalográficos **[12]**.

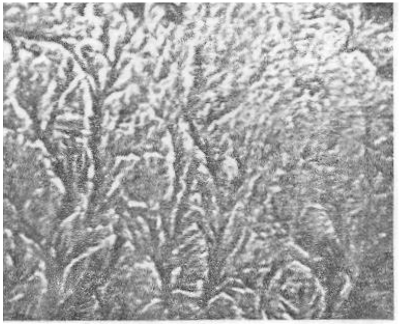


Figura 3-50: Cristales de miristrato de sodio **[12]**.

La **Figura 3-51** muestra la textura de un surfactante anhidro en forma de sólido ceroso, de estructura laminar, presentando sin embargo un aspecto parecido a la textura no geométrica de fase hexagonal (V. Capítulo 5).

Algunos cristales, cuando están hidratados, presentan una textura cerosa como la de las **Figuras 3-51 a 3-57**. Los cristales inalterados se presentan generalmente con colores de interferencia cuando se miran a la luz polarizada **(Figuras 3-55 a 3-57)**.

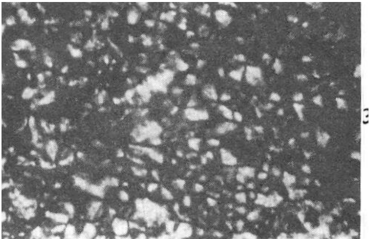


Figura 3-51: Sólido ceroso. Textura del sólido ceroso (fase S) de (2-etilhexil) oxipropionato de sodio

[$CH_3(CH_2)_3C\text{-}H(C_2H_5)CH_2)CH_2CH_2COONa$] con menos de 2 % de agua a 25°C, polaroides cruzados, X 100 **[14]**.

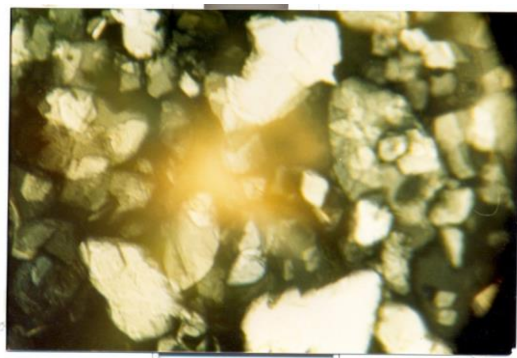


Figura 3-52: Cristales cerosos de ácido n-decano fosfónico 38 % en agua, a 20 °C, sobre fondo de solución isotrópica, polaroides cruzados X 100 [7].

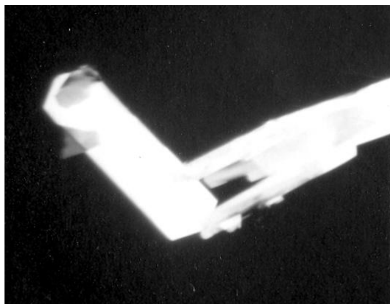


Figura 3-53: Cristales cerosos blancos de n-decano fosfonato disódico 9,97 % en agua, a 24 °C, en líquido isotrópico. Polaroides cruzados X 100 [7].

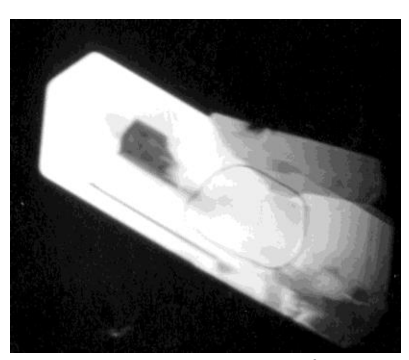


Figura 3.54: Detalle de un cristal perteneciente a la muestra de la figura anterior. Notar la definición de los ángulos que permiten su medición [7].

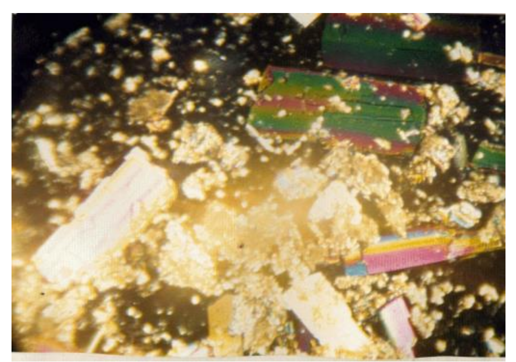


Figura 3-55: Cristales de n-decano fosfonato monosódico 4,98 % en agua, polaroides cruzados, X 200. Notar los colores de interferencia [7]..

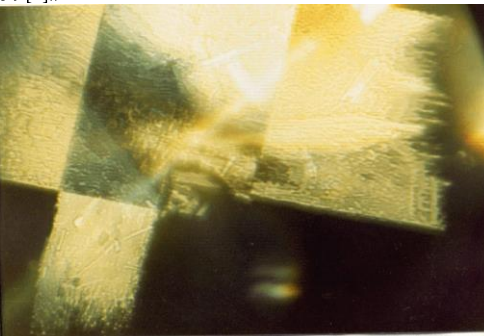


Figura 3-56**: Cristales de n-decano fosfonato disódico 5 % en agua. Polaroides cruzados, X 100, temperatura ambiente [7].**

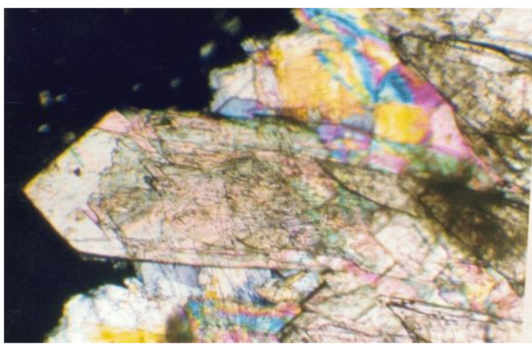


Figura 3-57: Cristales de estirén fosfonato monosódico X60, polaroides cruzados [7]..

La **Figuras 3-58 y 3-59** muestran el comportamiento a la deshidratación de palmitato de sodio β, entre nícoles cruzados. Cuando se desecan los cristales de estearato o palmitato de sodio α, se convierten en agregados policristalinos microscópicos, reteniendo la forma original del cristal α pero siendo en realidad β **[15]** (**Figura 3-58**). Este fenómeno está por lo general asociado a la remoción de agua de un hidrato de composición definida, o en general, al de una fase cristalina que se convierte en otra cuando se elimina el agua **[16]**. Por otro lado, la desecación de los cristales β no produce ruptura de los monocristales en agregados policristalinos, apoyando la continuidad de las estructura involucrada (**Figura 3-59**)**[16]**. En palmitato de sodio, durante la desecación de la fase β, el índice de refracción paralelo al eje mayor crece de 1,514 en cristales completamente hidratados a 1,522 en fibras desecadas sobre ácido sulfúrico. El índice de refracción normal a las fibras varía de 1,492 a 1,500 en el mismo proceso **[16]**. Consecuentemente, el aspecto de los cristales al

desecar permite verificar si se trata de hidratos de composición definida o simplemente de compuestos de inclusión.

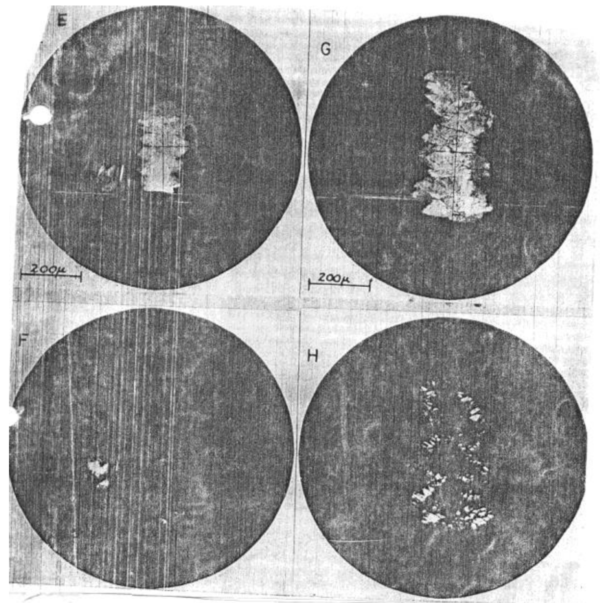


Figura 3.58: Comportamiento a la deshidratación de palmitato de sodio α. Imágenes entre nicoles cruzados. E y F: cristales α secados al aire; G y H: originalmente un único cristal α del tipo mostrado en E y F, pero deshidratado sobre ácido sulfúrico concentrado. El pseudomorfismo policristalino resultante prueba la aparición de un cambio de fase discontinuo **[16]**.

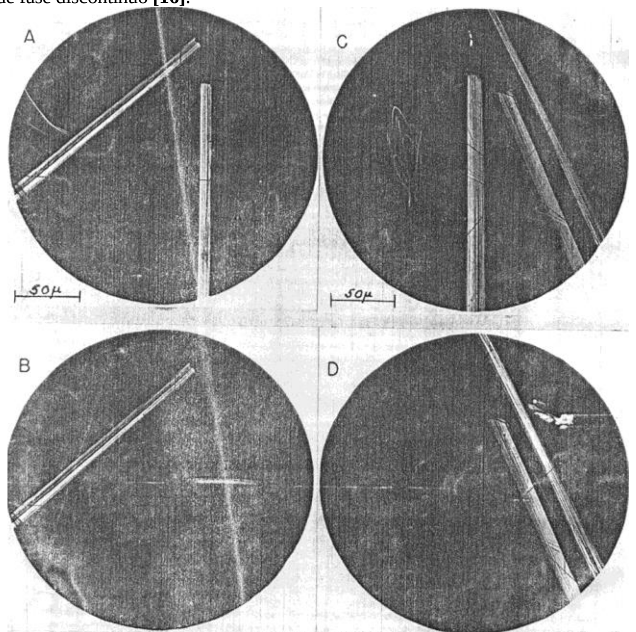


Figura 3.59: Comportamiento de deshidratación de palmitato de sodio β. Imágenes entre nicoles cruzados. A y B: cristales β secados al aire, aproximadamente 2,5 % de agua, índices de refracción: longitudinal 1,514,

transversal 1,492; C y D: cristales β deshidratados a 0,2 % de agua sobre ácido sulfúrico. Indices de refracción: longitudinal 1,522, transversal 1,500 **[16]**.

La textura de los cristales puede diferir notablemente si se observan antes de fundirlos y después de reobtenerlos por enfriamiento del surfactante, como se ve en las **Figuras 3-59 y 3-60**.

Pueden observarse variaciones estructurales de los cristales mediante la observación de la textura de los mismos. Así, por ejemplo, la **Figura 3-61** muestra dos estados diferentes de cristales de ácido n-decano fosfónico anhidro, obtenidos al enfriar de un cristal líquido. La **Figura 3-61 a** muestra el sólido obtenido inmediatamente debajo del punto de solidificación, en que la estructura iónica está sólidamente unida por enlaces de hidrógeno, mientras que las cadenas hidrocarbonadas están fundidas, mientras que la **Figura 3-61 b** muestra el aspecto "craquelé" de ese mismo cristal, una vez que las cadenas hidrocarbonadas también se han solidificado.

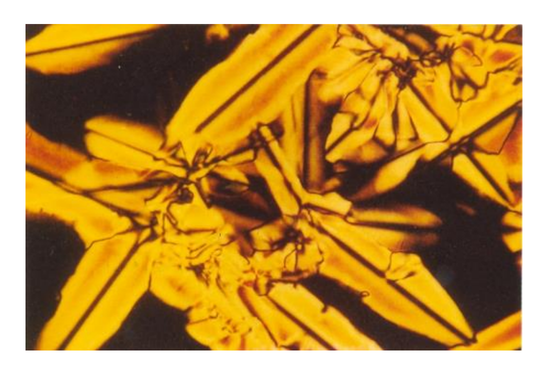


Figura 3-60: Cristales de dioctadecildimetilamonio a temperatura ambiente, luego de fundidos y vueltos a solidificar. Polaroides cruzados X 200 [7].

Las Figuras 3-62 a 3-71 muestran diversos cristales de surfactantes.

a b

Figura 3-61: Acido n-decano fosfónico puro, proceso de solidificación por enfriamiento. a) Cristales cerosos

a 40 °C, con los grupos polares solidificados y las cadenas hidrocarbonadas aún fundidas, b) cristales "*craquelé*", una vez solidificadas las cadenas hidrocarbonadas, 25 °C. Las zonas oscuras redondeadas son burbujas de aire. Polaroides cruzados, X 100 [7]..



Figura 3.62: cristales dendríticos de bromuro de didodecildimetilamonio formados al deshidratalo. [17]

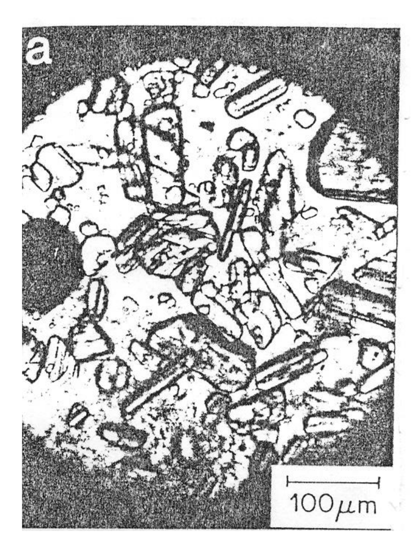


Figura 3.63: Suspensión de cristalitos de bromuro de didodecildimetilamonio en agua, pH = 7. Cristales poligonales [17].

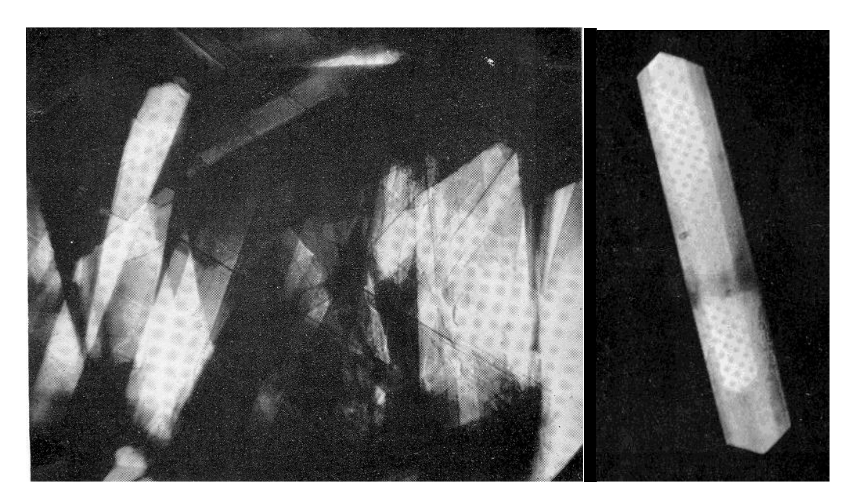


Figura 3-64: Cristales de solución sólida de dodecil sulfato de sodio + agua + dodecanol, X 60, polaroides cruzados. [18].

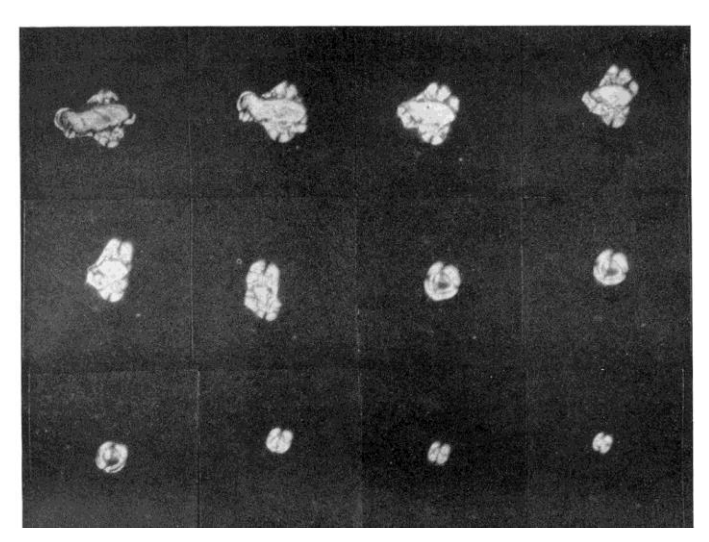
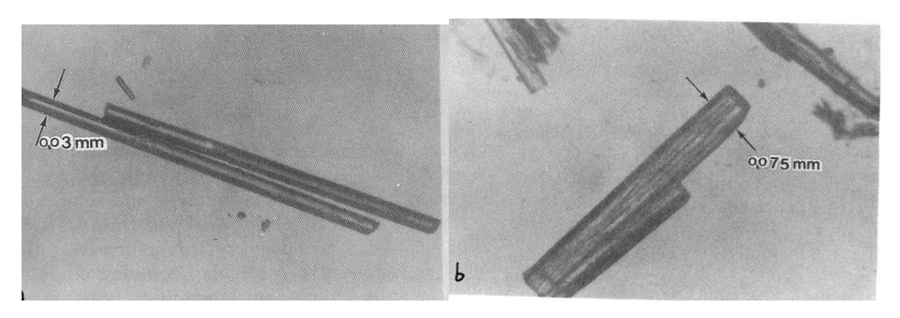


Figura 3.65: Penetración de jabón de sodio en un cristal de monohidrato de colesterol y su subsiguiente disolución para formar solución isotrópica. X 120, polaroides cruzados. [18]



a b

Figura 3.66: a) Cristal complejo obtenido en una solución 1x10^{-3} mol.dm^{-3} de bromuro de hexadeciltrimetilamonio + o-iodofenol 1:1 X40; b) cristal complejo de bromuro de miristil trimetilamonio + o-iodofenol 1:1 X 40 [19]

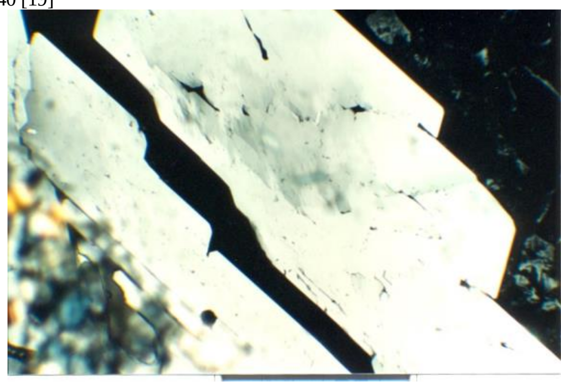


Figura 3-67: Cristal de mezcla ácido dodecano fosfónico – hidróxido de dodeciltrimetilamonio 1:1, mostrando zonas grises que indican composición no homogénea del cristal (zonado) [7]..

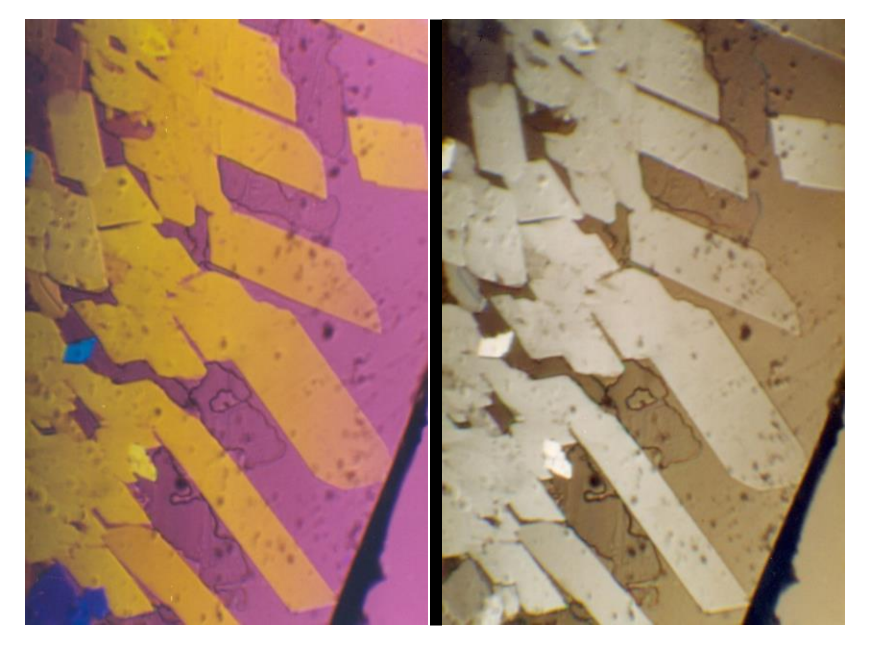


Figura 3-68: Cristal de mezcla ácido dodecano fosfónico – hidróxido de dodeciltrimetilamonio 2:1. Cristales tabulares que crecieron por desecación lenta de solución entre porta y cubre objetos. Derecha: polaroides cruzados y placa de retardación 1λ. Izquierda: polaroides cruzados [7]..

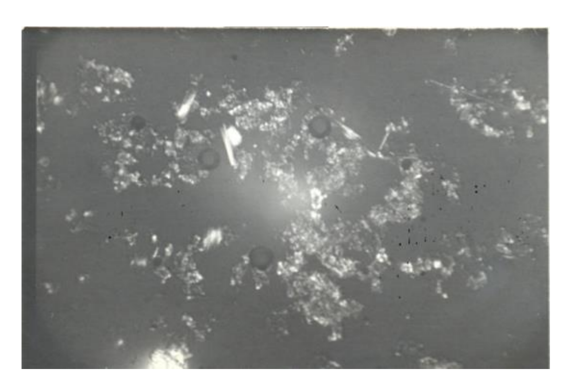


Figura 3-69: cristal líquido laminar, cristales sólidos y solución isotrópica de dioctil fosfinato de sodio, 40 % en agua, X 100, 25 ºC. Polaroides cruzados. Observar las pequeñas cruces maltesas [7].

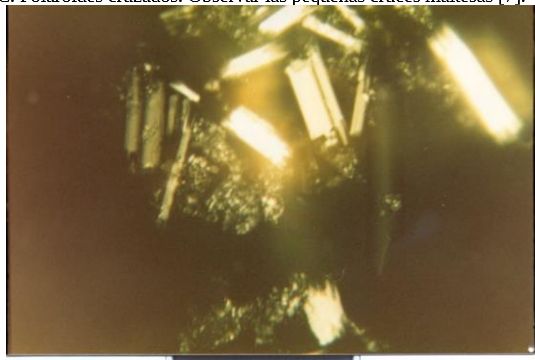


Figura 3-70: cristales sólidos y solución isotrópica de dioctil fosfinato de sodio, 40 % en agua, X 100, 25 ºC. Polaroides cruzados [7].

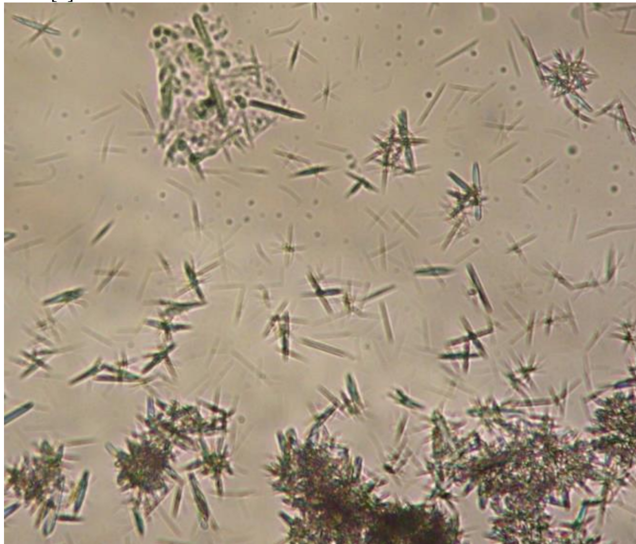


Figura 3.71: cristales aciculares de amiodarona suspendidos en agua ante de calentar para su disolución. [20].

BIBLIOGRAFIA CITADA

1.-Blackmore, E.S., Tiddy, G.J.T., *Liquid Cryst.* 8(1), 131 (1990).
2.-Dörfer, H.D. y Knape, M., *Tenside Surf. Det.* **30**, 5 (1993).
3.-Alexander, A.E. y Johnson, P. *"Colloid Science"*, University Press, Oxford (1950).
4.-Vold, R.D. y Vold, M.J., *J. Am. Chem. Soc.*,**61**, 208 (1939).
5.-Lo Nostro P, Ku CY, Chen SH, *J Phys Chem B*, 101;908 (1996)
6.-Spherulites Alexander G. Shtukenberg, Yuri O. Punin, Erica Gunn, and Bart Kahr, *Chem. Rev.* 112, 1805–183 (2012).
7.-Fotografía de los autores.
8.-Hartstone, N.H., y Stuart, A., *"Crystals and the Polarizing Microscope"*, Arnold, London (1970).
9.-A. G. Shtukenberg,Y. O. Punin, E. Gunn, B. Kahr, Spherulites, *Chem. Rev*., 112, 1805–1838 (2012),
10.-A.I. Ovejero, S. Sosa Medina, Cuaderno guía procedimientos de ejercitación práctica, Universidad Nacional de Catamarca, Facultad de Tecnología y Cs. Aplicadas Catedra de mineralogía I. Editorial Científica Universitaria de la Universidad Nacional de Catamarca (2018)
11.-Pleocroismo, Wikipedia, consultado 29/8/2022
12.-Brewster, D. *Trans. R. Soc. Edinburgh*, 607 (1853)
13.-Gránásy, L.; Pusztai, T.; Börzsönyi, T.; Tóth, G. I.; Tegze, G.; Warren, J. A.; Douglas, J. F. *Phil. Mag*., 86, 3757. (2006)
12.-Thiessen, P.A., Stauff, J., *Z. physik. Chem.*, **A 176**, 397 (1936).
13.-Buerger, M.J.,*Proc. Natl. Acad. Sciences*, **28**, 529 (1942).
14.-Gouden, K.C., Ganguli, P. y Tiddy, G.J.T, *J. Phys. Chem.*,**96**, 4627 (1992).
15.-Ferguson, R.H., Rosevear, F.B., Stillman, R.C., *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 1005 (1943).
16.-Ferguson, R.H., Rosevear, F.R., Nordsieck, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 141 (1947).
17.-Kilpatrick PK, Miller WG, Talmon Y, Surfactants in Solution, vol 4, Mittal KL, Bothorel P, Eds. Plenum, New York & London (1986)
18.-Lawrence ACS, *Discuss Faraday Soc* **25**, 51 (1958)
19.-Hirata H, Kanda Y, OACI S, *Colloid Polym. Sci*. 270, 781 (1992
20.-L. Benedini, PV Messina, RH Manzo, DA Allemandi, SD Palma, EP Schulz, MA Frechero, P.C. Schulz, "Colloidal properties of amiodarone in water at low concentration", *J. Colloid Interface Sci*., 342, 407-414.(2010)

- 4 -

MICROSCOPIA DE MESOFASES PRESENTADAS POR ANFIFILOS GENERAL

TEXTURAS OBSERVADAS

En la **Tabla 4-I**, se enlistan las texturas microscópicas observadas en las fases laminar, hexagonal y nemática. Permite observar mediante una mirada superficial el tipo de texturas presentadas por cada tipo de mesofase, lo que es importante para propósitos de identificación. Las principales ausencias son texturas no geométricas en la fase laminar y unidades "negativas" y texturas axiales en la fase hexagonal.

Tabla 4.1

Clasificación de texturas microscópicas observadas en las fases hexagonales y laminares de anfifilos **[1]**.

1.-Fase Laminar (G, L o neat)

1.1.-Uniaxiales (específicamente planar)
1.1.1.-Campo enteramente "isotrópico"
1.1.1.1.-En laminar homogénea.
1.1.1.2.-En laminar mas una fase isotrópica.
1.1.2.-Matriz planar para "vetas aceitosas", etc.*
1.1.3.-Porciones planares de gotículas.
1.1.3.1.-Centros de gotículas aplanadas*
1.1.3.2.-Mesetas en gotas en terracería.
1.2.-Cónicas focales
1.2.1.-Texturas unitarias.
1.2.1.1.-Unidades positivas*
1.2.1.2.-Unidades negativas*
1.2.1.3.-Unidades en abanico*
1.2.2.-Texturas compuestas.
1.2.2.1.-Mosaico [red de unidades positivas y negativas]*
1.2.2.2.-"Vetas oleosas"*
1.2.2.3.-Limites birrefringentes*
1.2.2.4.-Terracerías.
1.2.2.5.-Textura en abanico.
1.2.2.6.-Bastoncillos.
1.3.- No geométricas (No hay)
1.4.- Figuras de mielina. Vesículas.

2.-Fase Hexagonal (M, H o middle)

2.1.-Axiales (raros)
2.2.-Cónicas Focales
2.2.1.-Texturas Unitarias
2.2.1.1. Unidades en abanico*
2.2.2.-Texturas compuestas
2.2.2.1.-"Vetas oleosas"
2.2.2.2.-Textura en abanico*
2.2.2.3.-Textura angular*
2.2.2.4.-Campos de extinción casi uniforme*
2.2.2.5.-Bastoncillos.
2.3.- No geométricas
2.3.1.-Simples, no estriadas*
2.3.2.-Estriadas
2.3.2.1.-líneas de deslizamiento.
2.3.2.2.-Textura geométrica incipiente*

3 .- Mesofases Nemáticas
3.1.-Figuras de Schlieren.

4.- Mesofase cúbica o viscosa isotrópica.

* Texturas comunes.

FASE LAMINAR

También llamada "esméctica", "*neat*" o "geliforme", G según la notación de Winsor, L_α según otros autores. Es ***semitransparente y casi siempre birrefringente***. Es semejante a la fase "Esméctica A" en los cristales líquidos termotrópicos (Figura 1.1). Excepto unos pocos casos, esta fase es ***ópticamente positiva***, como las fases esmécticas de compuestos simples.

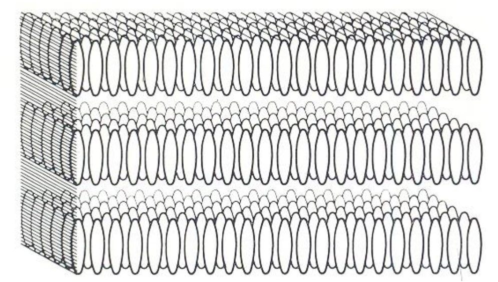


Figura 4.1: organización molecular en mesofase esméctica A.

Esta fase es de particular interés para sistemas biológicos. Fue, de hecho, en un sistema de interés biológico en el cual se observó por primera vez esta mesofase. Estructuras en forma de tubos, llamadas figuras de mielina, fueron observadas por Virchow en 1854 al mezclar mielina con agua. Los detalles de esas figuras son muy complicados.

A veces las fases laminares producen texturas muy coloreadas, que son observadas especialmente en las regiones límites de gotas fundidas en capilares planos, en zonas ricas en surfactante. También se observan texturas multicoloreadas dentro de la curvatura lateral de los capilares planos.

Texturas uniaxiales (1.1)

La designación "uniaxial" cubre todas las texturas, esmécticas o de otro tipo, en las cuales las moléculas de anfifilo son paralelas a un eje común. El eje de la estructura es también un eje óptico. Este es normal a las laminillas y es una dirección isotrópica. Como las laminillas tienden a orientarse paralelas a las superficies (el portaobjetos o de las burbujas), miradas perpendicularmente a ellas, pueden aparecer como zonas no birrefringentes, isotrópicas, especialmente si se las mira con luz polarizada paralela (no convergente). Estas zonas se denominan *"áreas planares*". Con luz polarizada oblicua o convergente, sin embargo, se revela la birrefringencia asociada con direcciones distintas de la del eje óptico (**Figura 4.2**). Además, se obtiene una figura de interferencia uniaxial (**Figura 4.3**) en un área planar, demostrando así su naturaleza anisotrópica. Particularmente, para los mesofases laminares mas fluidas, las zonas planares se forman espontáneamente a partir de las texturas no planares debido a la fuerte tendencia de la fase laminar a asumir el máximo grado de ordenamiento. También se puede inducir su formación por la manipulación suave del cubreobjetos, deslizándolo sobre el portaobjetos. Pero un movimiento más vigoroso produce una textura compleja en "mosaico". Varias texturas planares se ilustran en las **Figuras 4.2, 4.4 a 4.6**.

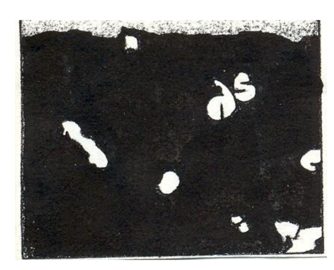
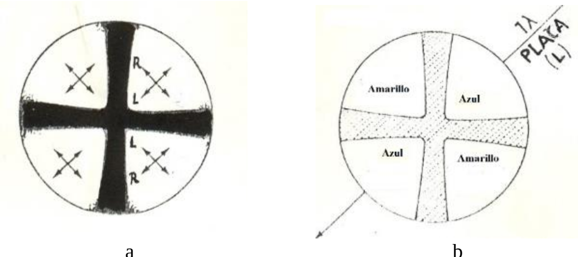


Figura 4.2. Mesofase laminar planar (gris, arriba), distinguible del líquido isotrópico (negro) usando luz convergente. Las gotas brillantes son de mesofase hexagonal. Con luz axial, las fases isotrópica y laminar son indistinguiblemente negras (textura 1.1.1.2). Polaroides cruzados, X 100 **[1].**



Figura 4.3. Mesofase laminar. Figura de interferencia uniaxial en una gotícula gruesa de mesofase laminar, mostrando un centro planar pseudoisotrópico producido por el aplanamiento de la gota, que pone a las laminillas normales a la dirección de la luz. Polaroides cruzados, X 100 **[1]**.



a b

Figura 4.4: a) figura de interferencia basal de un medio uniaxial positivo, mostrando las direcciones de vibración lenta (L) y rápida (R) en diferentes cuadrantes. b) Lo mismo, luego de insertar una unidad de retardación (lente "lenta" o λ). El caso dibujado es para una sección delgada de material y usando un sistema óptico de apertura numérica media.

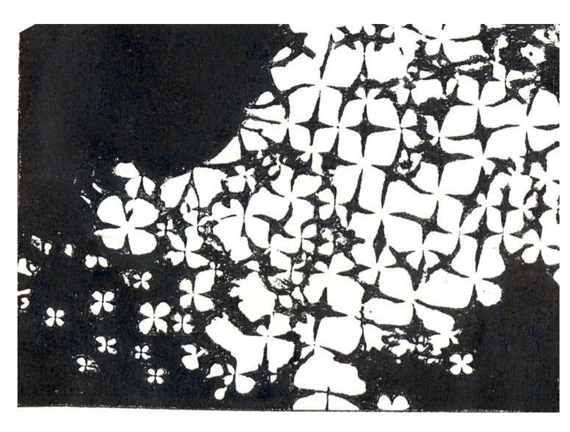


Figura 4.5: Mesofase laminar. Textura gruesa en mosaico (1.2.2.1), una compleja red de unidades positivas y negativas. Notar cómo los brazos de las cruces se funden con las unidades adyacentes de signo opuesto y cómo las cruces negativas son más prominentes. Abajo a la izquierda: unidades positivas en matriz planar. Polaroides cruzados X 170 **[2]**.

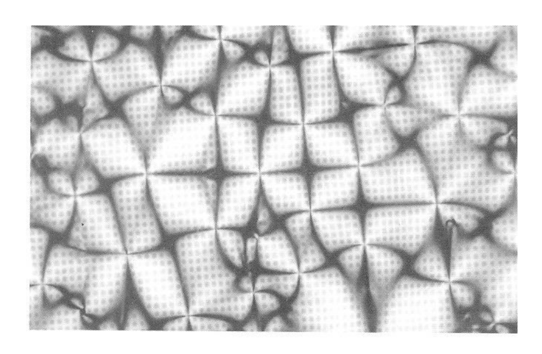


Figura 4.6: Cruces negativas de fase laminar de 10-undecenoato de sodio polimerizado, polaroides cruzados, X 480). Notar las ruedas de pinchos. 60.7 % en peso, 25 ºC. [3].

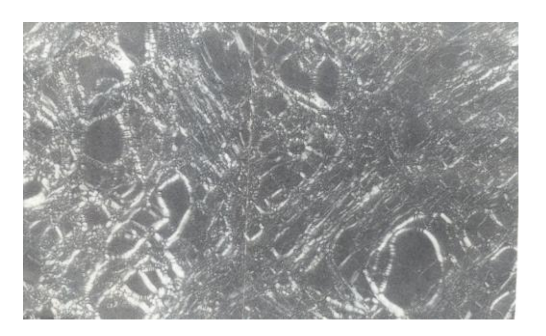


Figura 4.7: Mesofase Laminar. Patrón pseudoisotrópico con vetas oleosas. Surfactante no iónico Macol LA_4 (Tetraetilén glicol dodecil éter) en agua con nitrato cúprico. Polaroides cruzados **[4]**.

Texturas cónicas focales (1.2)

La textura focal cónica deriva su nombre de las secciones cónicas, que a veces son fácilmente visibles. Son típicas de los cristales líquidos esmécticos A. Está directamente relacionada con la estructura laminar.

La textura focal cónica es una consecuencia de fuerzas que evitan la formación de arreglos uniaxiales planares. Por ejemplo, las texturas focales cónicas son favorecidas por precipitación rápida, perturbaciones mecánicas o térmicas, o curvatura de la superficie de la gota. Las laminillas se curvan y forman "ciclidos de Dupin", una familia de superficies equidistantes basadas en una elipse y una rama de hipérbola localizadas en planos mutuamente perpendiculares, y cada una pasando por el foco de la otra. Para láminas curvadas esmécticas, ésta es una configuración de mínima tensión.**[5]**. El efecto de estas estructuras cónicas sobre las texturas microscópicas ha sido ampliamente descrito por varios autores **[5-10].**

La **Figura 4.8** muestra un cíclido de Dupin, que puede ser descrito como un toro hueco de sección circular variable entre un máximo (PQ) y un mínimo (RS). La **Figura 4.9** muestra la base geométrica de la textura focal cónica, numerando en serie a los ciclidos paralelos y equidistantes. Por una explicación detallada, ver la referencia **[10].**

Realmente, excepto para la textura 1.2.1.1., ni la fase laminar ni la hexagonal exhiben texturas cónicas focales en las cuales sean obvias las elipses o hipérbolas. Sin embargo, las vetas oleosas (1.2.2.2 y 2.2.2.1), la terracería refringente (1.2.2.4), bastoncillos (1.2.2.6 y 2.2.2.5) y la textura en abanico (1.2.2.5 y 2.2.2.3) son tipos específicamente reconocidos por Friedel como exhibiendo usualmente textura cónica focal demasiado fina para ser obvia.

Como puede verse de las diferentes apariencias de las texturas cónicas focales, este término es insuficiente para describir la apariencia microscópica.

Las texturas unitarias (1.2.1) pueden ser encontradas individualmente o como texturas compuestas. Hay ocasiones en las que las unidades de textura exhiben una estructura fina microscópica.

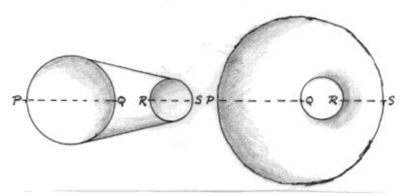


Figura 4.8: Cíclido de Dupin. a) medio cíclido, mostrando las secciones principales, b) cíclido visto normalmente al plano del toro.

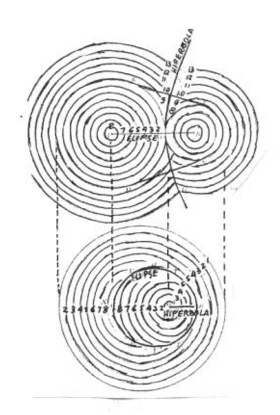


Figura 4.9: textura focal-cónica.

Esferulitas

La fase laminar (G o L_α) presenta esferulitas o gotículas esféricas cuando se produce la transición de solución isotrópica a mesofase. En esas esferulitas las lamelas están constreñidas a formar capas esféricas concéntricas como las capas de una cebolla. Cuando se miran entre polaroides cruzados, exhiben cruces de extinción. (V. **Figura 4.10**).

Unidades positivas.

Las unidades positivas (1.2.1.1.) de fase laminar (**figuras 4.10 a 4.23**) toman su nombre del hecho de que su cruz de extinción (cruz de Malta) exhibe un signo óptico positivo y simetría radial **[13]**. El "signo óptico" es determinado considerando la cruz de extinción como si fuera una figura de interferencia uniaxial y procediendo como en la cristalografía óptica. La **Figura 4.4a** muestra una unidad positiva, que aparece cuando las capas son paralelas a las superficies de soporte. La (a) muestra que el eje óptico es normal a las superficies mencionadas (la del porta y cubreobjetos). Insertando un compensador apropiado (Placa 1λ) en la ranura del microscopio (L, **Figura 1.1**), es decir, una unidad de placa de retardación ("Rojo I" o "1λ-*plate*"), si la preparación es delgada y la figura de interferencia no muestra colores, se puede determinar el signo óptico, y en la gran mayoría de los casos es positivo (**Figura 4.4 b**). Algunos anfifilos de cadenas hidrofóbicas cortas dan mesofases esmécticas negativas.

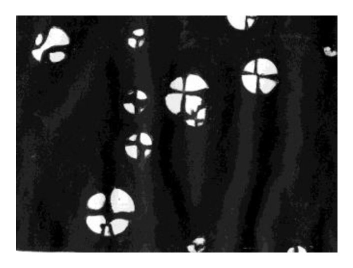


Figura 4.10: Mesofase laminar. Gotículas de unidades positivas de Aerosol OT/agua, formadas por lenta evaporación de solución isotrópica. Polaroides cruzados, X 400 **[11]**.

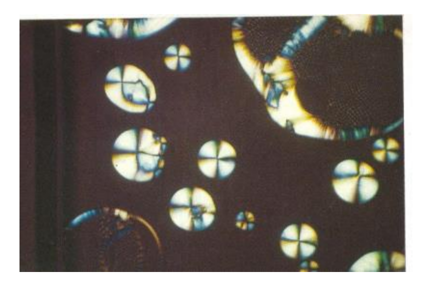


Figura 4.11: Mezcla 15 % de dodecilsulfato de sodio, 51 % de agua y 34 % de decano-hexanol 1:1 a 25 ºC de mesofase lamelar e isotrópica homogeneizada por agitación durante una hora. Gotículas birrefringentes conteniendo regiones pseudoisotrópicas dispersas en la solución isotrópica [12].

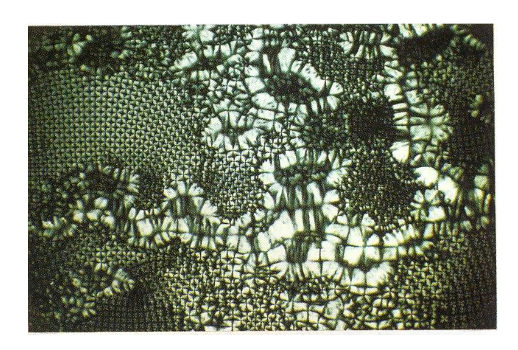


Figura 4.12: Mezcla 15 % de dodecilsulfato de sodio, 51 % de agua y 34 % de decano-hexanol 1:1 a 25 ºC de mesofase lamelar e isotrópica homogeneizada por agitación durante una hora. Gotículas birrefringentes conteniendo regiones pseudoisotrópicas dispersas en la solución isotrópica. Distribución irregular desarrollada luego de 24 horas, con conos parabólicos focales, a partir de la muestra anterior. Observar algunas cruces negativas [12].

Lehman y Friedel **[14]** usaron el término "homeotrópico" para describir preparaciones en las cuales el eje óptico es normal al plano de la preparación. El término es aplicable tanto en mesofases esmécticas como nemáticas. Tales preparaciones son caracterizadas por aparecer oscuras entre polaroides cruzados en luz paralela, y por ello son también denominadas "pseudoiostrópicas" por Lehman.

Por encima de un cierto tamaño, las gotas tienen centros oscuros pseudoisotrópicos, debido a que esas gotas son grandes comparadas con el espesor de la preparación. Las capas en el centro de las gotas son forzadas a yacer paralelas a la superficie del portaobjetos **[15]**. Como se puede deducir de los trabajos de Rosevear **[1]**, y de Benton y col. **[16]**, esta parte de la estructura laminar *parece* ser isotrópica (**Figura 4.13**). Tomando en cuenta la simetría radial de las gotículas y la naturaleza laminar de la fase, esto sugiere que las laminillas están, en las gotículas no deformadas, dispuestas en capas concéntricas como las capas de una cebolla **[17]**, o un repollo **[17]**. Esto ha sido confirmado por estudios con microscopio electrónico **[18-22]**. Las gotículas así descritas tienen estructura estrechamente relacionada con las vesículas multicapa o liposomas. La **Figura 4.47** muestra el proceso de fusión de varias esferulitas para formar una gotícula mayor que presenta la zona pseudoisotrópica central. Otro ejemplo es el de la **Figura 4.3**.

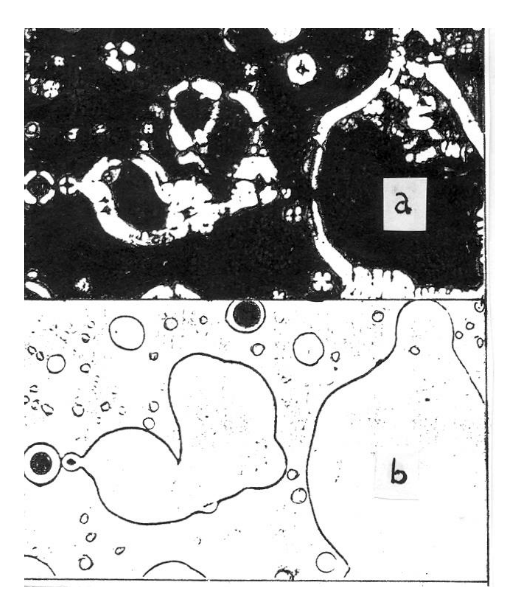


Figura 4.13: Mesofase laminar. Grandes gotículas planares de fase laminar en líquido isotrópico, (a) con y (b) sin polaroides cruzados. Notar los límites birrefringentes (1.2.2.3) donde la curvatura de las superficies es considerable, y los centros planares (1.1.3.1). Notar, también, las diferencias de índice de refracción de las gotas de mesofase laminar con respecto al líquido isotrópico en b. Los centros negros de las dos gotas circulares en b son burbujas de aire. X 330 **[1]**.

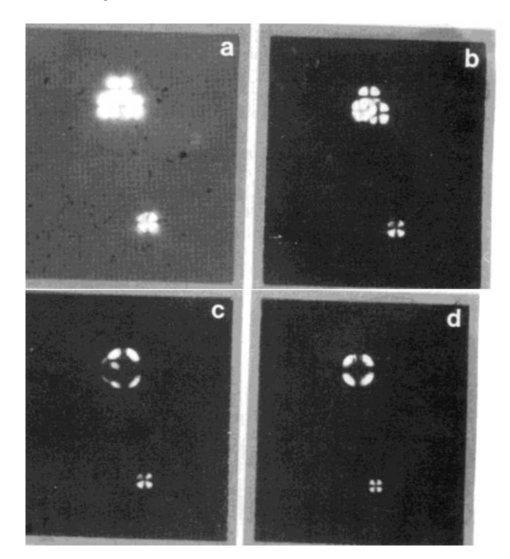


Figura 4.14: Mesofase laminar. Fusión de gotículas observada con luz polarizada. Una dispersión laminar es contactada con una solución concentrada de polietilénglicol 50 % en peso, para producir compresión osmótica. La fusión de esferulitas es seguida en el tiempo: a) a t = 0 s, b) a t = 20 s, c) a t = 60 s y c) a t = 1200 s. El diámetro de las gotículas es alrededor de 10 μm. Notar que al crecer las gotículas, el centro se hace planar y pseudoisotrópico **[15]**.

Las unidades positivas son caracterizadas por brazos de extinción que son más delgados en el centro que en los extremos de la cruz y que permanecen en posición inalterada cuando se rota la platina del microscopio. Además, uno de los brazos de extinción se hace curvado si la muestra es inclinada alrededor de ese brazo como si fuera un eje. Puesto que esta operación de rotación no es común en microscopia, este último criterio no es muy útil en la identificación de fases.

Una "unidad positiva" es un tipo de textura que es realmente un dominio focal individual **[7]**. La unidad positiva es la única de las texturas de mesofases laminar o hexagonal en la cual una de las cónicas focales fundamentales es obvia: las unidades positivas, cuando están separadas, aparecen como círculos y, cuando están en unidades compuestas, ocasionalmente tienen un diseño elíptico visible. Cada unidad positiva constituye un dominio focal visto normal a su base elíptica. En la fase laminar, todas las unidades positivas separadas, y la gran mayoría de las combinadas, representan el caso especial en el cual la elipse es un círculo y la hipérbola es una línea recta normal a esta base circular. Para todas estas unidades, los brazos de extinción son rectos y la cruz de extinción es de forma de signo ✠, denominado “cruz maltesa”.

En el caso comparativamente raro en el cual la base es realmente una elipse, uno de los brazos de extinción es curvado y el otro es recto, en analogía al comportamiento de inclinación indicado arriba. Este comportamiento, incidentalmente, prueba que a pesar de ser circular cuando se ve comúnmente, no es centrosimétrica en tres dimensiones.

Otra propiedad de las unidades positivas separadas es que su base circular está siempre en el fondo o la parte superior de la superficie de la preparación. En la base de las unidades positivas, las moléculas están dispuestas radialmente. Cuando está actuando el rayo extraordinario del agregado, hay una discontinuidad óptica en la interfase entre la unidad y la matriz planar.

La verdadera unidad positiva, como se definió arriba, se halla solo en la fase laminar homogénea, específicamente como una unidad individual embebida en una matriz planar o como un componente de una de las texturas compuestas. Son comunes gotículas de mesofase laminar de signo positivo en sistemas de dos fases, pero realmente esas son unidades en abanico ("*fanlike*") (1.2.1.3).

Las esferulitas positivas son estables, como lo muestra la **Figura 4.15**.

Figura 4.15: Mesofase laminar. Dispersión de Texas 1 (4-(1'-heptilnonil)bencén sulfonato de sodio) (< 2,5 en peso) en agua. Estas dispersiones, agitadas en agua, son viscosas, turbias y blancas. Entre Polaroides cruzados muestran un gran número de partículas birrefringentes (pueden verse unidades positivas) (A), en tamaños entre submicrones y algunos cientos de μm. Es una mesofase laminar. Por prolongada sonicación se obtuvieron preparaciones traslúcidas y opalescentes ópticamente isotrópicas (B), formando vesículas. Dejando en reposo durante un tiempo, se regeneraron las esferulitas positivas (C) y bastoncillos (D) que precipitan **[23]**.

Otras texturas de este tipo se muestran en las Figuras 1.16 a 4.23.

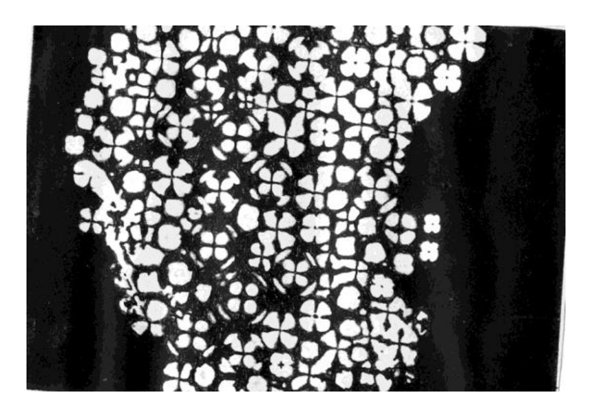


Figura 4.16: Mesofase laminar. Esferulitas positivas de colesterol conteniendo mesofase de un depósito ateromatoso en arteria humana, extraído quirúrgicamente. Notar las figuras de interferencia secundarias. Temperatura ambiente, polaroides cruzados, X 400 **[11]**.

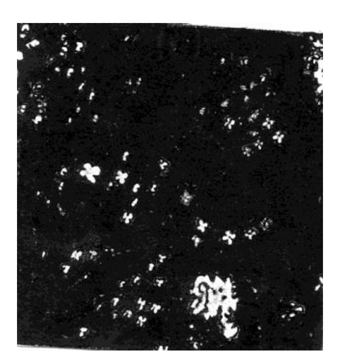


Figura 4.17: Mesofase laminar. Formación de gotículas esféricas de fase laminar anhidra (laminar lábil o *neat*) al enfriar un fundido amorfo de palmitato de sodio, a 292 °C. Polaroides cruzados **[8]**.

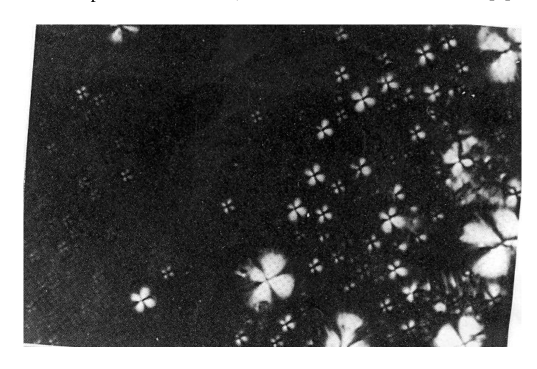


Figura 4.18: Mesofase laminar. Formación de fase laminar (pequeñas esferulitas positivas) a partir de la fase isotrópica del sistema binario estearato de potasio 30,5 % en peso en etilén glicol. Polaroides cruzados, X 100, 344 K **[24]**.

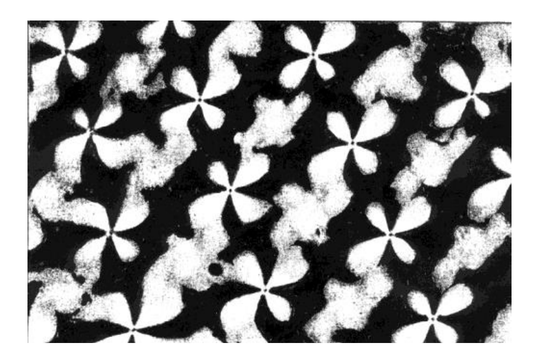


Figura 4.19: Mesofase laminar. Textura pseudoisotrópica perturbada. Dodecil sulfato de cesio 0,5 g, dodecilsulfato de metilamonio 0,37 g. decanol 0,14 g y agua. Polaroides cruzados X 400 **[11]**.

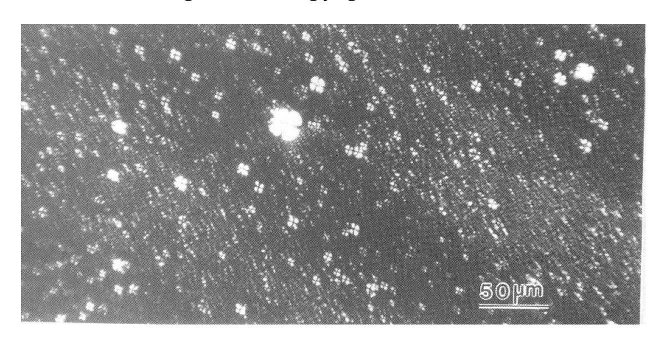


Figura 4.20: Mesofase laminar. Esferulitas positivas en matriz isotrópica, $C_{13-15}(OE)_{11}$ + NaCl + agua, polaroides cruzados **[15]**.

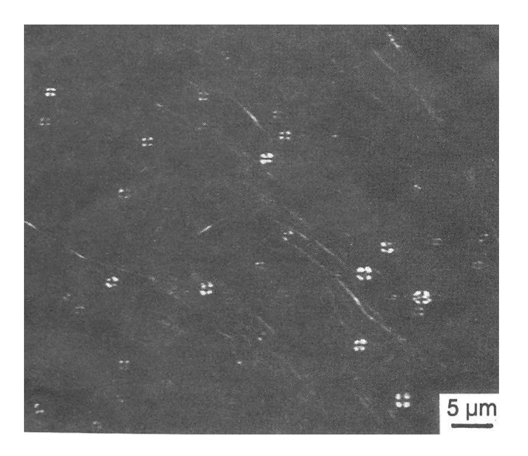


Figura 4.21: Textura típica de mesofase laminar. Monolaurato de sacarosa 51 %, hexaetilénglicol hexadecil éter 9 %, decano 40 % (todo en peso). Polaroides cruzados [25].

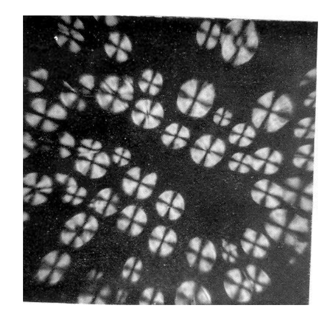


Figura 4.22: Esferulitas anisotrópìcas. Las gotas son fácilmente deformadas por deslizamiento [26].

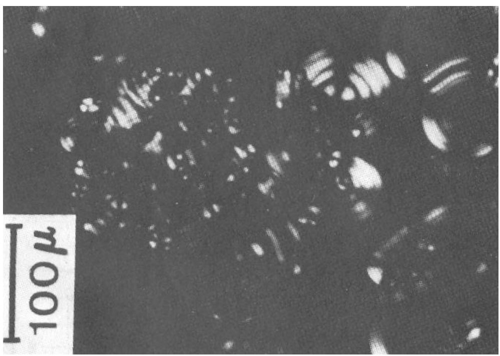


Figura 4.23: Mesofase laminar. Esferulitas birrefringentes con cruces maltesas y figuras mielínicas, producidas al equilibrar 8-fenil-m-hexadecil-p-sulfonato de sodio con NaCl acuoso 0,3 % en peso. La apariencia es independiente de la concentración de sodio entre 0 y 1 % en peso. Polaroides cruzados, X 100, 25 °C **[27]**.

Unidades negativas.

La unidad negativa (1.2.1.2) por analogía con la positiva, exhibe signo óptico negativo. En contraste con las unidades positivas, las cruces de extinción negativa poseen brazos que son más anchos en la intersección que en los extremos (**figs. 4.6 y 4.24 a**). Además, al rotar la platina del microscopio, las cruces negativas no permanecen en forma de +, distorsionándose en forma de "ruedas de pinchos" (**figuras 4.6, 4.24 b, 4. 25b**), completamente desarrollada después de una rotación de 22° 30’ de la posición en que se ven como +. Luego de una rotación de 45° la unidad aparece como un trébol de cuatro hojas o, para unidades negativas alargadas, una forma de 8 (**fig. 4.25 c**). El comportamiento diferente de cruces positivas y negativas se muestra en forma muy simple en una de las gotículas de la **Figura 4.26.**

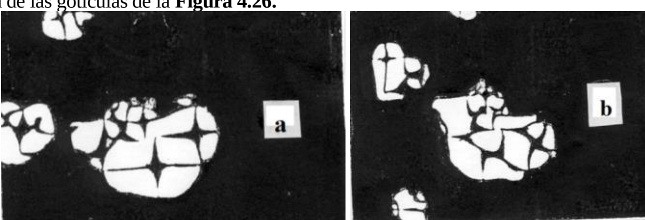


Figura 4.24: Mesofase laminar: Cerca del centro de la preparación, unidades negativas (1.2.1.2) en una matriz de fase isotrópica. En a), las cruces son signos +, ensanchadas en el centro. En b), donde la platina fue rotada 20-25° en sentido horario, los brazos de la cruz de extinción están curvados. Polaroides cruzados X330 **[2]**.

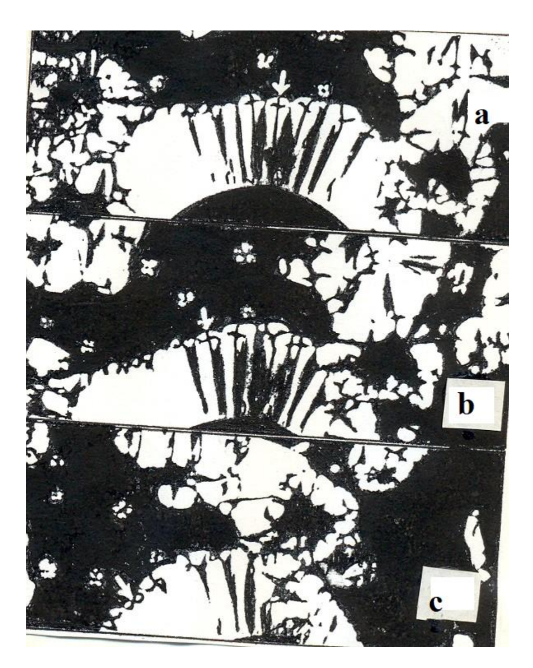
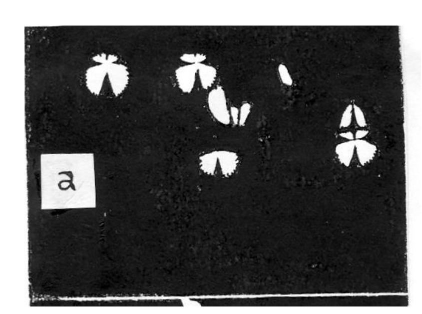


Figura 4.25: Mesofase laminar. Detalle focal-cónico en un límite birrefringente (1.2.2.3) adyacente a una burbuja de aire. Las flechas indican la progresión de unidades negativas a ruedas de pinchos, cuando la platina se rota en sentido horario. Polaroides cruzados X330 **[2]**.



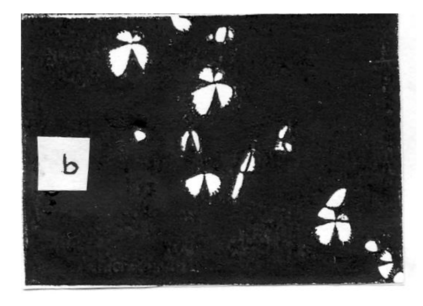


Figura 4.26: Mesofase hexagonal. Unidades en abanico de la fase hexagonal en licor madre, con aspecto superficial de unidades positivas. Notar los centros estrechos de las cruces de extinción cuyos brazos permanecen rectos a pesar de la rotación horaria de la platina 20-25° (b), y los bordes festoneados. Notar arriba a la derecha la gotícula consistente de una unidad negativa y una en abanico. Notar las diferencias con las unidades positivas de mesofase laminar. Polaroides cruzados X 330 **[2]**.

En la **Figura 4.27** puede verse la forma de interferencia basal de una esferulita con figura de interferencia negativa **[11]**.

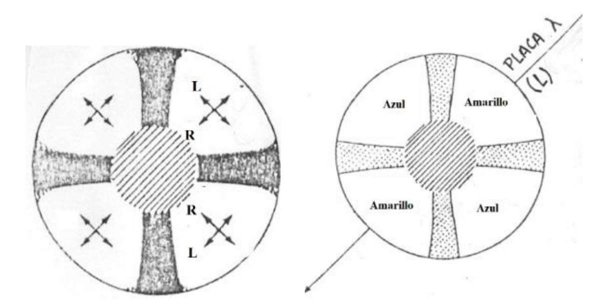


Figura 4.27: Figura de interferencia basal dada por una textura basal "plana" negativa mostrando (a) la actividad óptica y (b) el signo negativo por inserción de la placa de retardación unitaria [11].

Realmente, la cruz de extinción de las unidades negativas es un artefacto, puesto que el examen a más altas amplificaciones muestra que los dos brazos caen en diferentes niveles. Sin embargo, puesto que las unidades negativas son tan comunes y características y su carácter complejo no da dificultad a magnificaciones comunes, es útil tratarlas como una entidad en el estudio de las texturas de las fases laminares. Estructuralmente, la unidad negativa resulta del hecho de que los vértices de unidades positivas adyacentes están alternativamente en la parte superior y en el fondo de la preparación.

En la fase laminar de Aerosol OT, el área ocupada por grupo polar en las capas esmécticas crece con la dilución del anfifilo. Winsor y Rogers **[28]** hallaron que a una concentración de 30 % en peso del anfifilo, el signo es negativo, pero si esta solución es sujeta a evaporación periférica, la refringencia negativa decrece y llega a cero, y luego se hace crecientemente positiva y la fase es seguida por una cúbica inversa y luego por una hexagonal inversa. Esta secuencia se muestra en la **Figura 4.28**. La explicación es que a bajas concentraciones, las dos cadenas liofóbicas en forma de clavija en las micelas, están desplazadas hacia afuera de modo que están más cerca de ser paralelas a los planos de las capas que perpendicular a ellas, dando el signo negativo. Al aumentar la concentración, el ángulo entre las cadenas decrece progresivamente, desarrollándose la textura normal esméctica positiva. Resultados similares fueron obtenidos con la correspondiente sal de potasio. Con Aerosol MA, sin embargo, aunque la birrefringencia positiva decrece si se decrece la concentración de la fase laminar, la fase se transforma en una solución isotrópica antes de que pueda ocurrir un cambio de signo.

En un trabajo posterior **[29]**, Winsor y Roger discutieron las contribuciones posibles de enlaces distintos de los C-C al signo óptico del sistema Aerosol OT. Este trabajo también informa otros casos de signos "anormales".

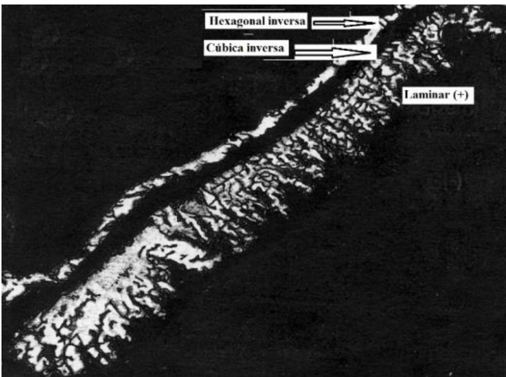


Figura 4.28. Procedimiento de evaporación periférica. Sucesión de fases formada cuando fase laminar ópticamente negativa (derecha y abajo) en el sistema Aerosol OT/agua sufre evaporación periférica. Notar que las fases de mayor concentración (arriba y a la izquierda) deben ser, por esta circunstancia, mesofases inversas. Luego de la laminar (+), aparece una laminar (0) y una laminar (-) y finalmente una laminar homeotrópica. Polaroides cruzados X 30 **[11]**.

Unidades en abanico

Las unidades en abanico ("*fanlike*"), a lo largo de vetas oleosas (1.2.2.2 y 2.2.2.1), bastoncillos (1.2.2.6 y 2.2.2.5) y la textura compuesta en abanico (1.2.2.5 y 2.2.2.2) son específicamente descritas por Friedel como focal-cónicas **[30]**. Consisten en áreas irregularmente dispuestas donde se ve una estructura semejante a un abanico abierto, cuando se mira entre polaroides cruzados. Las elipses caen en planos perpendiculares a la película y están dispuestas a lo largo de los bordes de las áreas en abanico. Las líneas que siguen a las hipérbolas no son visibles. Aparecen esencialmente como líneas rectas a lo largo de las cuales la dirección de extinción cambia discontinuamente. Este cambio se hace menor con la distancia de la elipse acompañante y las líneas gradualmente desaparecen. Mientras que superficialmente parecen las unidades positivas al exhibir un signo positivo y una cruz de extinción con centro estrecho y brazos rectos, no es un dominio focal único. A veces, el carácter complejo de la unidad en abanico es evidente como una apariencia diferente con costillas (**figura 4.29**) y un límite en forma festoneada, como la concha de una venera (**figs. 4.26 y 4.29**). En ciertos casos (**Fig. 4.29**) este borde está compuesto por cadenas de unidades negativas. Otras veces, no hay evidencia inmediata de la complejidad. Sin embargo, si es necesario, una unidad en abanico sospechada puede ser identificada por inclinación desde la horizontal. A diferencia de las unidades positivas, sus brazos de extinción permanecen rectos.

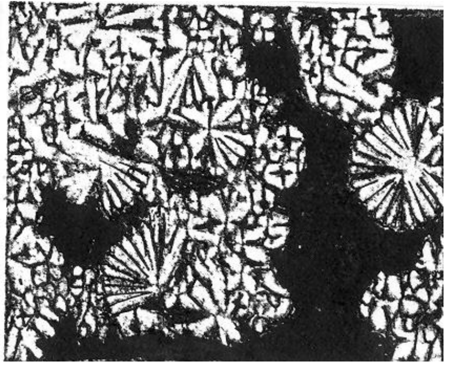


Figura 4.29: Mesofase laminar. Textura en abanico (1.2.2.5). Gotículas de mesofase laminar en líquido isotrópico. Notar varias unidades negativas y ruedas de pinchos que distinguen esta textura en abanico de la presentada por la fase hexagonal. Polaroides cruzados X 200 **[2]**.

Una unidad común en abanico es la gotícula redondeada (**fig. 4.26)** que frecuentemente resulta de la precipitación lenta desde un líquido isotrópico. La figura puede ser cualquiera entre un abanico de 360° exhibiendo una cruz de extinción completa a, en el otro extremo, un sector de abanico lejos del centro imaginario del mismo. En este último caso, todas las moléculas son esencialmente paralelas y la gota exhibe una extinción casi uniforme.

Estas gotículas están formadas por capas concéntricas esmécticas, como las capas de una cebolla.

Un deslizamiento del cubreobjetos frecuentemente cambia la textura en abanico bruscamente a una textura pseudoisotrópica. Las capas moleculares son entonces paralelas al plano de la película y la fuerza de deslizamiento necesaria para correr el cubreobjetos disminuye notablemente.

La fase laminar a veces exhibe esas gotículas redondeadas, las cuales son más comunes en la fase hexagonal. Mientras que la fase laminar en este caso puede ser identificada usualmente en forma satisfactoria con la ayuda de otras texturas de la misma preparación, y mientras comúnmente tales gotículas en mesofase laminar son mucho mas pequeñas que en la hexagonal, debe ser recordada la existencia de una tal textura en mesofase laminar para evitar una identificación equivocada como fase hexagonal.

Estructuras de abanico compuestas.

(1.2.2.5) Son un tipo de variación de estructuras focales cónicas designadas en "abanico" ("*fanlike*") por Friedel **[30]**. De acuerdo con este autor, el abanico es compuesto de dominios focales cuyas hipérbolas son tan alargadas que parecen un grupo de líneas rectas convergiendo de sus respectivas regiones focales a un punto común. La geometría focal cónica, si es visible, debe entonces ser ubicada en el borde exterior de cada sector del abanico. El "signo de elongación" positivo de los sectores de los abanicos indican un alineamiento molecular longitudinal en la interpretación de Friedel de la textura. Tanto en la fase laminar cuanto en la hexagonal, esta

textura es favorecida por la lenta precipitación desde un líquido madre isotrópico.

Esta textura no es muy común en fase laminar, sin embargo, es otra textura cuya existencia debe ser conocida debido a la posibilidad de confusión con una textura muy común en la fase hexagonal. En fase laminar, la textura en abanico ha sido siempre encontrada en estrecha asociación con unas pocas unidades negativas (v. **Figura 4.29**), lo que sirve para distinguir tal forma de la mesofase laminar, de aquélla que aparece en fase hexagonal. Además, frecuentemente aparece una forma festoneada del borde exterior del abanico, resultando en la curvatura local del brazo de extinción. También, cuando un abanico interseca a otra área focal cónica, no hay una discontinuidad en la fase laminar, sino una fusión de las dos zonas. Esta textura, parecida a gotículas redondeadas, es considerablemente más fina que la correspondiente de la fase hexagonal.

Las **Figuras 4.30 a 4.32** muestran texturas en abanico de mesofase laminar, no tan bien desarrolladas como en el caso de la **Figura 4.29**.

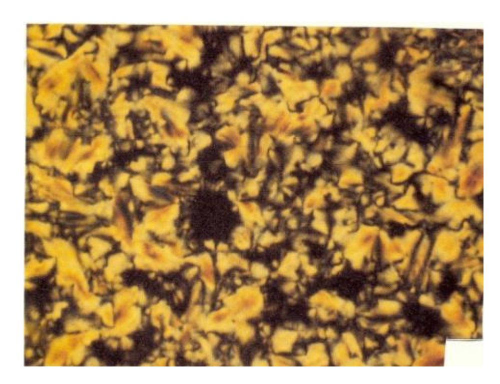
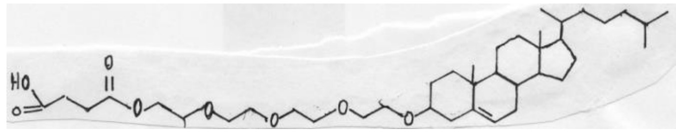


Figura 4.30: Mesofase laminar. Mesofase esméctica termotrópica laminar de tetraetoxi colesteril semisuccinato:



mostrando abanicos en un fondo homeotrópico, a temperatura ambiente luego de rápido enfriamiento desde el estado isotrópico **[31].**

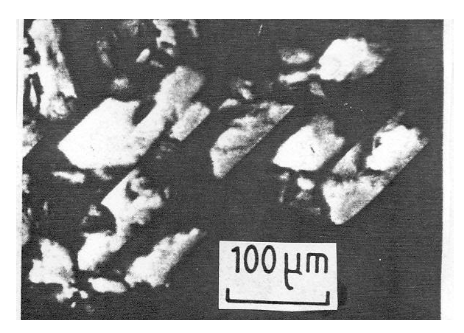


Figura 4.31: Mesofase laminar. Monocristales laminares (área iluminada) creciendo en un monocristal de fase cúbica (área oscura). La orientación común de todos los bordes de esos monocristales sugiere la existencia de una relación epitaxial[17] entre las dos fases. Etilénglicol monododeciléter ($C_{12}OE_6$)/agua, 29 °C, 62 % en peso,

[17] La epitaxia se refiere a la deposición de una capa superpuesta cristalina sobre un sustrato cristalino, donde hay registro entre la capa superpuesta y el sustrato. La sobrecapa se denomina película epitaxial o capa epitaxial. El término epitaxia proviene de las raíces griegas epi, que significa "arriba", y taxis, que significa "una manera ordenada". Puede traducirse como "organizar sobre". Las películas epitaxiales pueden crecer a partir de precursores gaseosos o líquidos. Debido a que el sustrato actúa como un cristal germen, la película depositada puede bloquearse en una o más orientaciones cristalográficas con respecto al cristal de sustrato. Si la capa

en tubo plano capilar con separación de 0.4 mm (microslides de Vitro Dynamic Inc.) **[32]**.

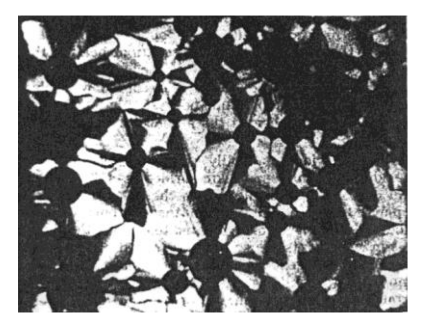


Figura 4.32: Estructura en abanico de la fase laminar I de octadecil-α, ω - bis (bromuro de metildodecilamonio);

$$(CH_3)_2\overset{+}{N}(C_{12}H_{25})-(CH_2)_8-\overset{+}{N}(C_{12}H_{25})(CH_3)_2\ 2Br^-$$

Aproximadamente 90 % en peso en agua a 25 ºC, polaroides cruzados X 200 [33].

Texturas en mosaico y vetas (o estrías) oleosas

Mientras las texturas simples son bastante comunes, las texturas compuestas, especialmente la de "mosaico" (1.2.2.1) y las "vetas oleosas" ("*oily streaks*") y "texturas veteadas" (1.2.2.2), están presentes o son producibles en casi cualquier preparación de mesofase laminar. Esas texturas compuestas son algo análogas a una región policristalina en un material completamente cristalino. Sin embargo, mientras que en el último caso están involucradas reales discontinuidades entre "granos" en sus límites, la fase laminar exhibe una graduación continua desde una unidad a la otra, un hecho permitido por la distorsión de las capas esmécticas. La geometría de una típica gradación está bien ilustrada en la **figura 4.5 (repetida abajo)**. Esta gradación en textura es una base fundamental para distinguir la fase laminar de la hexagonal, la cual exhibe discontinuidades en sus límites de "granos".

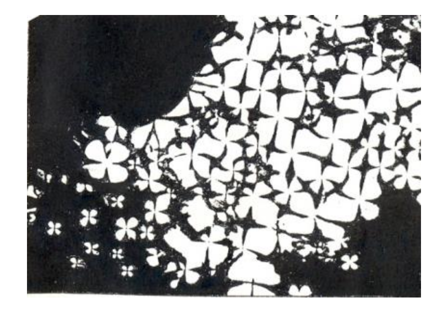


Figura 4.5: Mesofase laminar. Textura gruesa en mosaico (1.2.2.1), una compleja red de unidades positivas y negativas. Notar cómo los brazos de las cruces se funden con las unidades adyacentes de signo opuesto y cómo las cruces negativas son más prominentes. Abajo a la izquierda: unidades positivas en matriz planar. Polaroides cruzados X 170 **[2]**.

Textura en mosaico

---

superpuesta forma una orientación aleatoria con respecto al sustrato o no forma una superposición ordenada, se denomina crecimiento no epitaxial. Si se deposita una película epitaxial sobre un sustrato de la misma composición, el proceso se denomina homoepitaxia; De lo contrario se denomina heteroepitaxia.

La textura en mosaico, una red de unidades positivas y negativas, es la primera textura compuesta considerada debido a que, modificado en mayor o menor grado, tal red es evidente en todas las texturas subsiguientes de mesofase laminar. En el mosaico inusualmente grueso de la **Figura 4.5** puede verse la participación de los brazos de extinción entre cruces positivas y negativas adyacentes. Debe notarse además que las cruces negativas, al ser más anchas en el centro, son más prominentes.

Comúnmente tales redes son mucho más finas que en la **Figura 4.5**, dando lugar a una apariencia característica (**Figuras 4.33 a 4.36**) que originalmente sugirió el término "mosaico". Es una forma común e importante de textura de identificación para la fase laminar. Es raro que sea tan finamente granulada que algunas de las unidades negativas no pueden ser observadas pasando a través del aspecto de rueda de agujas cuando se rota la platina.

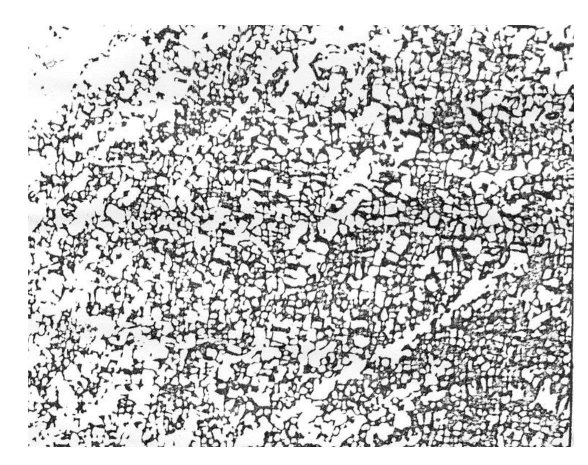
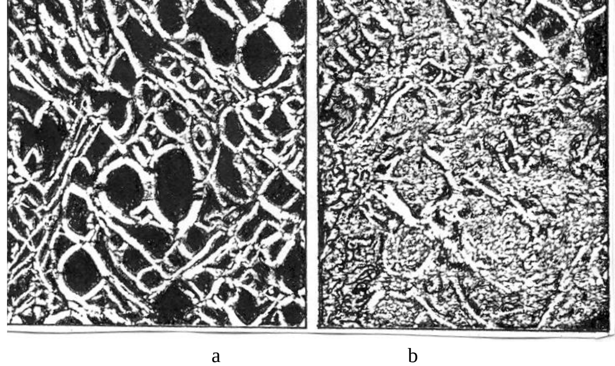


Figura 4.33: Mesofase laminar. Típica textura en mosaico (1.2.2.1) de la misma geometría que la **figura 4.24**, pero más fina y menos regular. Esta muestra es una fase laminar homogénea que no mostró crecimiento textural u otro cambio en un período de tres meses. Oleato de potasio 70 % en peso en agua, temperatura ambiente, polaroides cruzados X170 **[1]**.



a b

Figura 4.34:. Mesofase laminar. Perturbación de la zona planar (a) moviendo el cubreobjetos (b). A pesar de la distorsión inevitable con este material fluido, puede seguirse la conversión de algunas zonas planares en mosaico (1.2.2.1). Oleato de potasio 70 % en peso en agua, temperatura ambiente, polaroides cruzados X50 **[1]**.

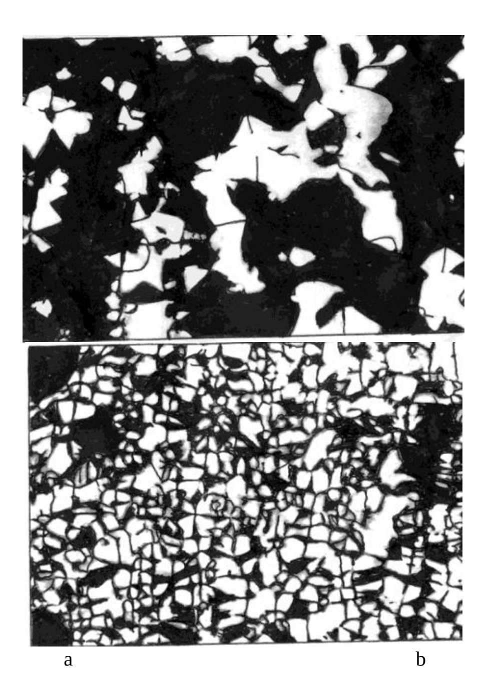


Figura 4.35: Mesofases laminares. a) Mesofase laminar intermedia de perfluoroctanoato de litio 73,0 % en peso en agua a 39 °C, con fuertes correlaciones interbicapas, que proporciona una alta viscosidad, que hizo que inicialmente se supusiera que era una hexagonal inversa. la fase intermedia es una estructura laminar cuyas capas contienen un arreglo regular de agujeros a través de los cuales los iones y el agua pueden difundir rápidamente. b) A 45 °C se forma una fase laminar común, L_α. Notar que la textura en mosaico fue obtenida inmediatamente después de que la muestra ha sido perturbada moviendo el cubreobjetos. Polaroides cruzados, ≈ X300 **[34]**.

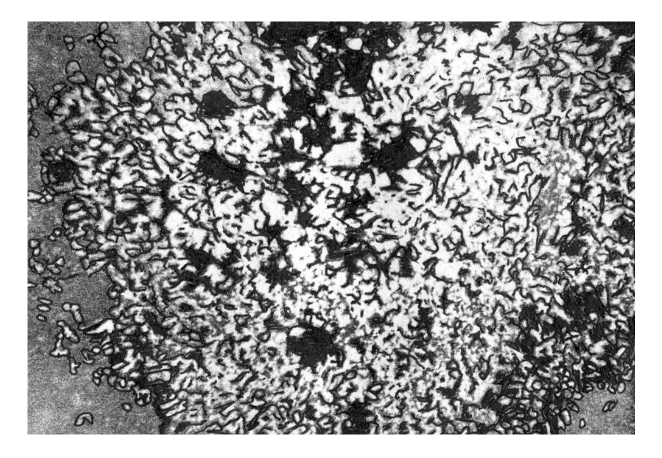


Figura 4.36: Mesofase laminar. Mosaico obtenido con una muestra de NP-10 70 % en agua en muestra gruesa **[35]**.

Un estudio sobre una muestra de mosaico extraordinariamente bien desarrollada a aproximadamente 500 X mostró que la apariencia resulta de la presencia de una estructura poligonal, descrita en cierto detalle por

Bragg **[6]**. Las unidades positivas del mosaico son pirámides de Bragg con bases poligonales. La red de mosaico surge de la alternancia de pirámides con la base hacia arriba y con la base hacia abajo, con la zona compleja entre pirámides dando lugar a un patrón de extinción designado aquí como una "unidad negativa". A 500 X es posible enfocar separadamente los polígonos del nivel superior y del inferior, pero en focos intermedios la preparación muestra la típica apariencia de mosaico exhibida a amplificaciones menores o en los mosaicos más comunes que son demasiado finos para mostrar la estructura poligonal.

Una propiedad altamente característica de la mesofase laminar es la transformación de áreas planares en finas texturas en mosaico cuando se perturban lo suficiente mecánicamente (**Figura 4.34**) o termalmente Ambos efectos son con frecuencia reversibles espontáneamente, aunque a veces lentamente, al eliminar la perturbación mecánica o al enfriar, especialmente una vez que la red birrefringente es rota en algún lugar. La conversión en la textura de mosaico, ya sea mecánica o térmicamente, es una forma importante de distinguir un área planar laminar de un verdadero líquido isotrópico.

La textura en mosaico es realmente el máximo grado de desorden microscópico posible en la fase laminar, es decir, el extremo opuesto del ordenamiento planar. Luego de una severa perturbación, suficiente para destruir cualquier patrón geométrico en un material más rígido tal como un agregado microcristalino o la fase hexagonal, la fluidez de la fase laminar permite que se ajuste a la textura focal cónica en "mosaico". Por otro lado, a diferencia de la fase hexagonal, la fase laminar en mosaico no muestra ninguna tendencia hacia su espontáneo "engruesamiento" de textura (v. **fig. 4.33**) aún en la presencia de licor madre.

La estructura en mosaico puede producirse por floculación de la dispersión laminar (**Figuras 4.37 y 4.38**).

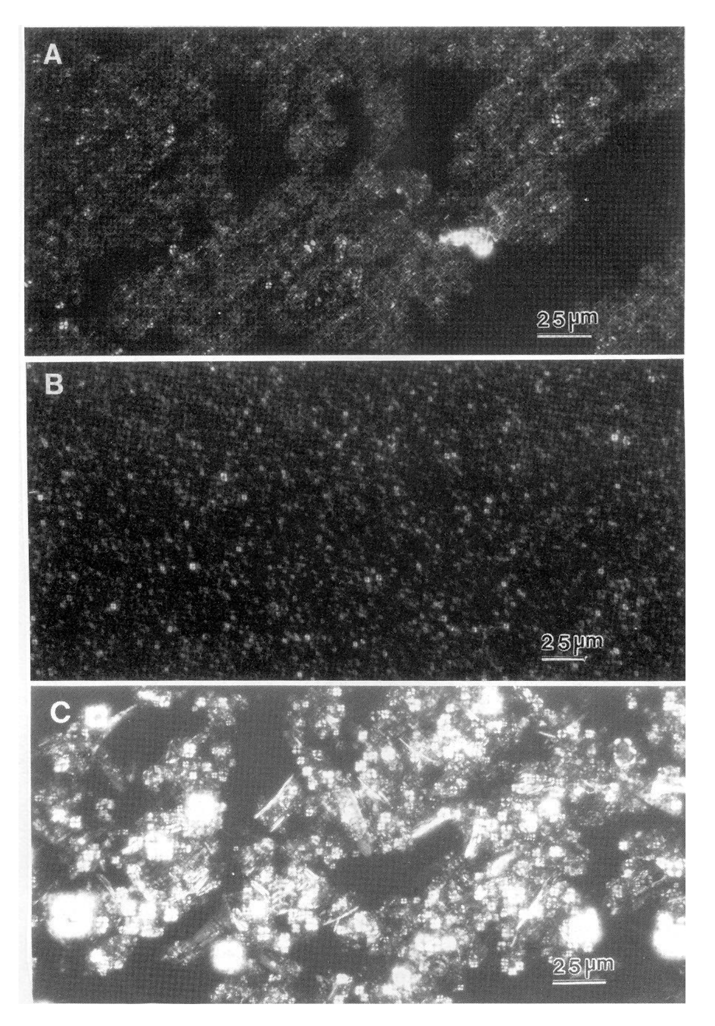


Figura 4.37: Mesofase laminar. Estudio de la estabilidad a la floculación por agregado de electrolitos de una dispersión laminar. 4-(sec-dodecil) bencénsulfonato de sodio + alcohol etoxilado ($C_{13-15}OE_{3-11}$) + agua. a) Dispersión laminar floculada por debajo de la concentración crítica de sal para la estabilidad física, b) dispersión físicamente estable de dispersión laminar a concentración intermedia de sal, c) dispersión laminar floculada encima de la concentración de sal crítica para la estabilidad física **[15]**.

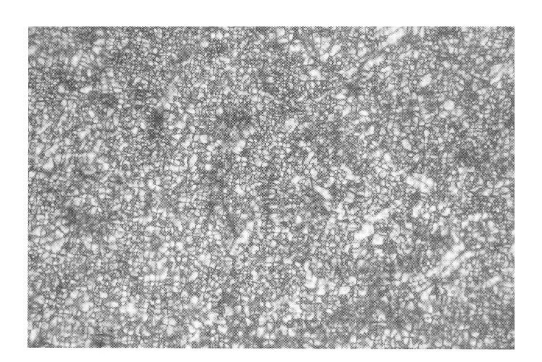


Figura 4.38: Textura en mosaico de mesofase laminar de bromuro de alil dodecil dimetilamonio 95,0 % a 25 ºC parcialmente polimerizado (polaroides cruzados X 240) Las capas de la fase caen paralelas a la superficie de la lámina de vidrio [36].

Estructura granular

La mesofase laminar también puede presentar una textura granular que contiene una cantidad variable de gotículas laminares concéntricas **[15]**. En una muestra recientemente preparada se ve a la luz polarizada un fondo granulado, con granos que tienen el tamaño justo encima del límite de resolución del microscopio. Una estructura laminar de este tipo puede usualmente distinguida en los bordes de la preparación cuando es envejecida por unos minutos **[37]** o en la estela de una burbuja de aire que se mueva en la preparación **[38]**. Las **Figuras 4.39 y 4.40** muestran la apariencia de esta estructura granular, que se parece a la estructura de mosaico fino descrito por Rosevear **[1]**. Se ha sugerido que la estructura fina en mosaico es una fase laminar continua con inclusiones de unidades que son ópticamente **[1]** y estructuralmente **[38]** idénticas a las gotículas laminares concéntricas. Utilizando magnificaciones mayores, se ha propuesto que una textura granular puede ser realmente un sistema bifásico, con una dispersión de pequeñas gotículas laminares en un líquido isotrópico, en vez de uno monofásico **[15]**.

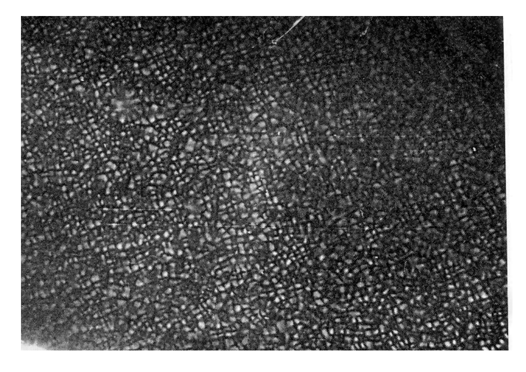


Figura 4.39: Mesofase laminar. Textura en mosaico fino, mostrada por el sistema behenato de potasio (Unecoisanoato $C_{21}H_{41}COOK$)/etilén glicol 27 % en moles. Polaroides cruzados, X 100, 394 K **[24]**.

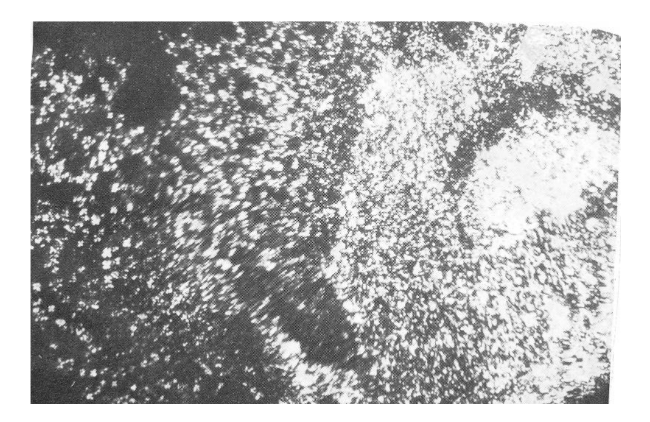


Figura 4.40: Mesofase laminar. Bromuro de hexadeciltrimetilamonio 85 % en peso en formamida, 90 ºC. Polaroides cruzados. Textura granulada. [39].

Vetas oleosas

Las vetas oleosas ("*Oily streaks*")(1.2.2.2), además de ser una de las primeras texturas observadas en cristales líquidos en general **[40]** y en mesofases de jabones **[41]**, se encuentran generalmente en muestras recién presionadas de mesofase laminar (**figs. 4.41 a 4.46**). Consisten en bandas largas estriadas transversalmente consistentes en cadenas de grupos focal-cónicos, y que aparecen frecuentemente cuando un grupo focal-cónico bien definido es perturbado por corrimiento del cubreobjetos. Surgen de agitar la masa o de otras causas similares de orientación lineal. Por ejemplo, se observa la formación de una veta oleosa en la estela de una burbuja de aire que pasa a través de un área planar. El proceso inverso, debido a la tendencia de las moléculas a asumir el arreglo planar, ocurre bastante rápidamente si la veta oleosa se rompe en algún punto. Sin embargo, generalmente las vetas oleosas son más estables que cualquier textura en mosaico que pueda ser formada por deformación de la preparación.

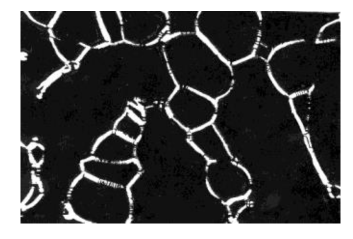
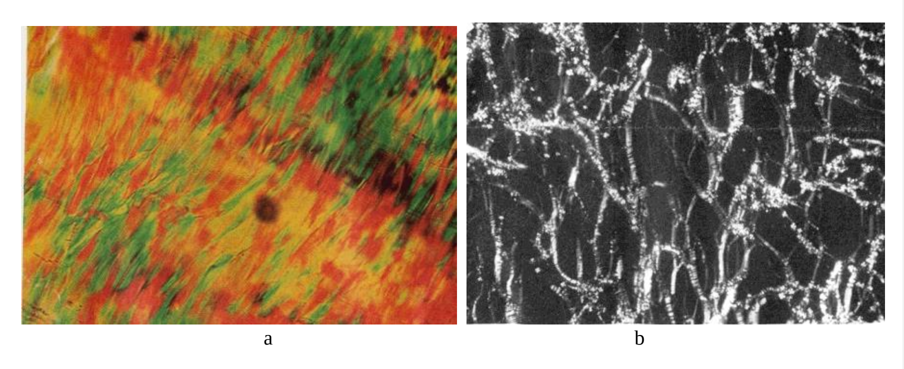


Figura 4.41: Mesofase laminar. Textura pseudoisotrópica con vetas oleosas. Lecitina vegetal y agua. Polaroides cruzados X 160 **[11]**.



a b

Figura 4.42: Mesofase laminar. Emulgente PV-15, 60 % en peso en agua. a) muestra demasiado gruesa mostrando colores de interferencia, b) muestra delgada, mostrando vetas oleosas sobre una base pseudoisotrópica. **[33]**.

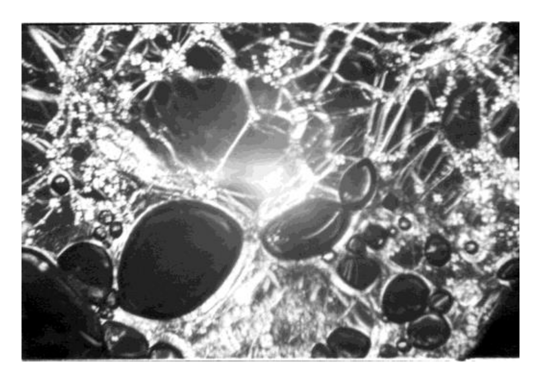


Figura 4.43: Mesofase laminar. Gruesas vetas oleosas en matriz planar pseudoisotrópica. Notar las unidades positivas y las burbujas de aire. Acido n-decano fosfónico 70 % en peso en agua, 25 °C, polaroides cruzados, X 100. [42].

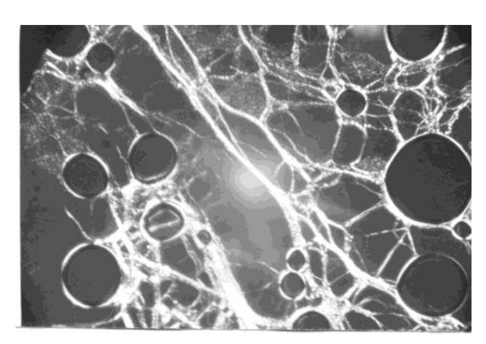


Figura 4.44: Mesofase laminar. Acido n-decano fosfónico 90 % en peso en agua. Vetas oleosas sobre matriz planar. Observar las burbujas de aire, reconocibles por su perfil redondeado y el borde oscuro. Polaroides cruzados, X 100, 79 °C. [42].

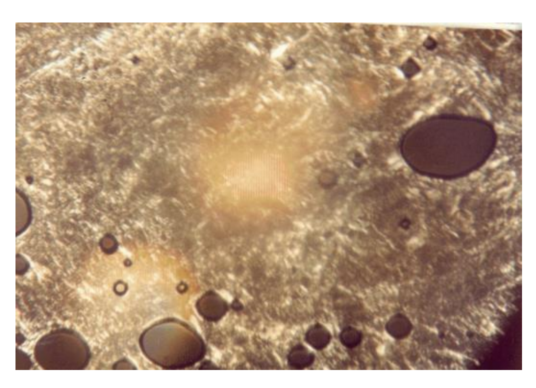


Figura 4.45: Mesofase laminar de baja temperatura, ácido n- decano fosfónico 50 % en peso en agua, 35 °C, mostrando una textura en mosaico con algunas unidades positivas y negativas, así como burbujas de aire.

Polaroides cruzados, X 100. [42].

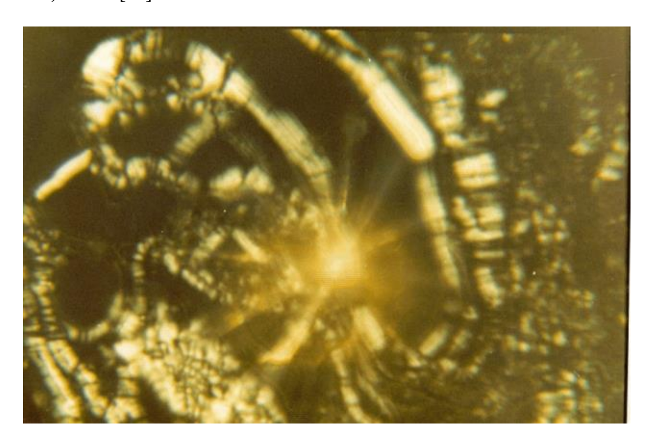


Figura 4.46: Mesofase laminar. Gruesas vetas oleosas en matriz planar. Dioctil fosfinato de sodio 10 % en peso en agua, temperatura ambiente. Polaroides cruzados X 450. [42].

Las vetas oleosas usualmente exhiben una fina estriación transversal, ocasionalmente gruesa, parecida a cintas de balas de ametralladora, que es una textura focal cónica como la ilustrada en las **Figuras 4.47 y 4.48** A pesar de este detalle, sin embargo, la total extinción es paralela y la "elongación" es negativa, es decir, el componente de mayor índice de refracción vibra transversalmente. Otros ejemplos de este tipo de vetas oleosas se ven en las **Figuras 4.47 a 4.52**.

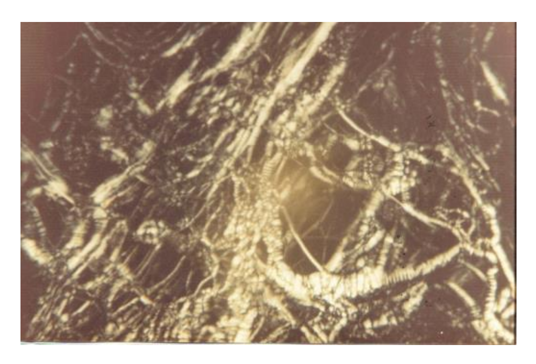


Figura 4.47: Mesofase laminar. Vetas oleosas sobre matriz planar. Notar en varios lados el aspecto de cinta de ametralladora, y en otros el aspecto de collar de trocitos de concha. Acido n-decano fosfónico 15 % en peso en agua, 26 °C, polaroides cruzados X 100. [42].

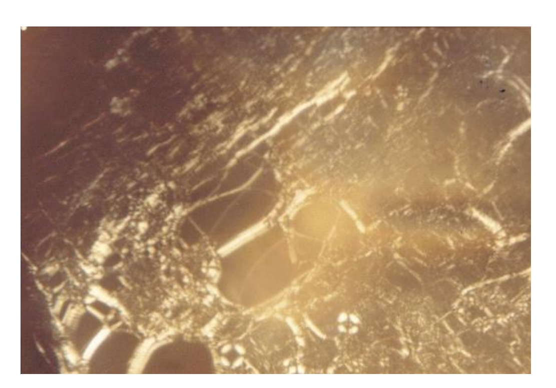


Figura 4.48: Mesofase laminar. Vetas oleosas sobre matriz planar, con unidades negativas (incluida una rueda de pinchos cerca del centro). Acido n-decano fosfónico 20 % en peso en agua, 338 K, polaroides cruzados X 100. [42].



Figura 4.49: Mesofase laminar. Vetas oleosas sobre matriz planar de $C_{16}H_{33}$-O-PO_3HK en agua, fracción 0.30, 75 °C, polaroides cruzados X 100 **[43]**.

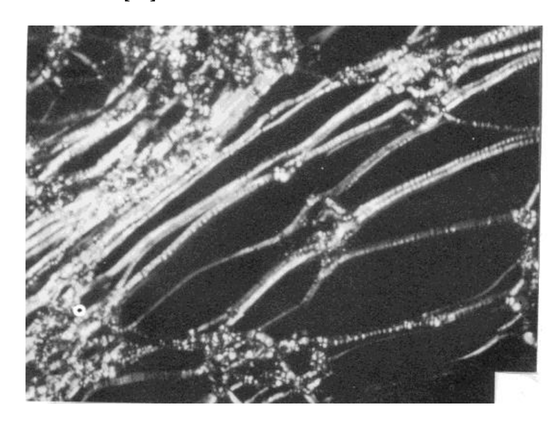


Figura 4.50: Mesofase laminar. Tetraetoxi colesteril semisuccinato 30 % en peso en agua, mostrando vetas oleosas y unidades positivas **[31]**.

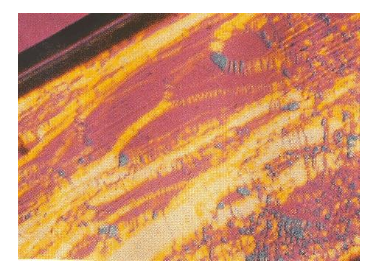


Figura 4.51: Mesofase laminar. Textura y pseudoisotrópica de 1'-(6) dodecilbencén sulfonato de sodio 15 % en agua, a 25 °C. Placa de 1λ intercalada **[44]**.

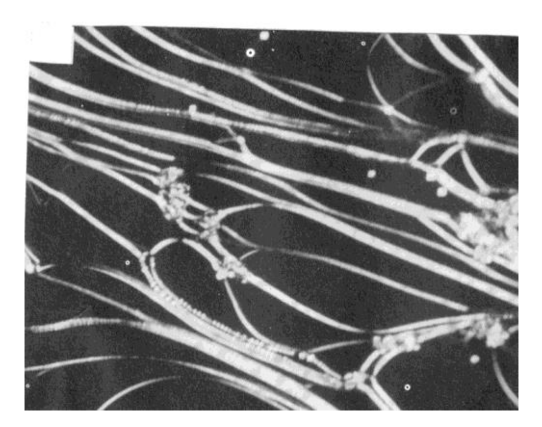


Figura 4.52: Mesofase laminar. Vetas oleosas sobre matriz planar de tetraetoxi colesteril semisuccinato con 30 % de dietilén glicol. Polaroides cruzados **[31]**.

Textura veteada

La estructura veteada es frecuentemente englobada dentro de la definición de vetas oleosas. De hecho, las **Figuras 4.41 y 4.42** son de este tipo. Otros ejemplos se pueden ver en las **Figuras 4.53 a 4.61.** La apariencia veteada es frecuentemente mucho menos brillante que la de vetas oleosas descritas por Rosevear **[1], [2]**, y de hecho, se parecen más a la fase laminar de Aerosol MA (di 1,3-dimetilbutilsulfosuccinato de sodio) descripta por Hartshone **[45]**. La estructura de apariencia veteada puede contener, en extensión variable, las gotículas laminares, y estar acompañada por unidades positivas y negativas (**Figura 4.57**), estructuras en mosaico grueso (**Figuras 4.58 y 4.59**) o fino (**Figura 4.60**). En ciertos casos, pueden estar tan juntas que presentan un aspecto de piel cubierta de pelos. En este caso, la presencia de estriaciones transversales o unidades positivas y negativas permiten distinguirla de texturas parecidas en la mesofase hexagonal (**Figuras 4.60 y 4.61**). En ciertos casos, la apariencia veteada es sólo una cuestión de baja resolución, y con mayor resolución se ve que las vetas están formadas por ristras de pequeñas unidades positivas.

La estructura veteada está relacionada con formas de mesofase laminar diferentes a las asociadas a las vetas oleosas gruesas estriadas **[46]**.

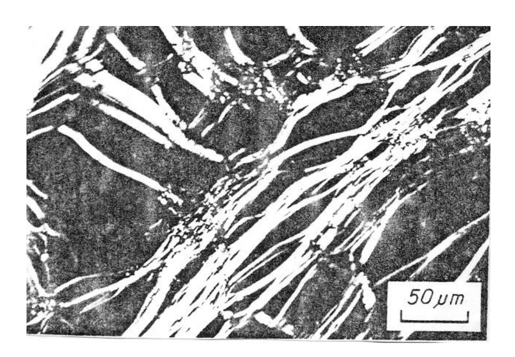


Figura 4.53: Mesofase laminar. Vetas oleosas, aproximándose a textura veteada, sobre matriz planar. Bis (2-etilhexil) fosfato de sodio 40 % en peso en agua, polaroides cruzados **[47]**.

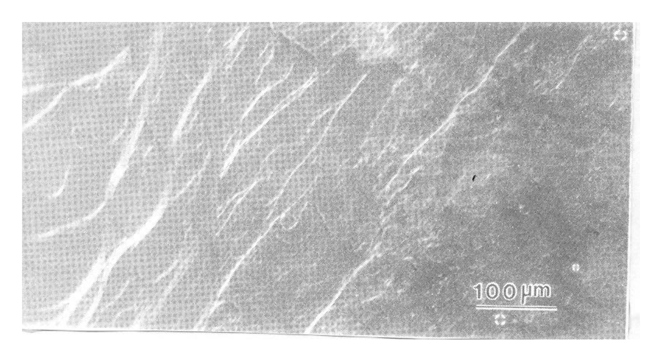


Figura 4.54: Mesofase laminar. Textura veteada sobre matriz planar de Aerosol OT en agua **[15]**.

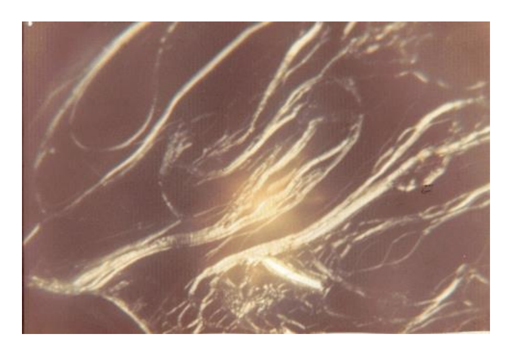


Figura 4.55: Mesofase laminar. Textura veteada de la mesofase laminar de alta temperatura del sistema ácido n- decano fosfónico-agua. Notar una pequeña zona en mosaico. Concentración 50 % en peso, 60 °C, polaroides cruzados X 200. [42].

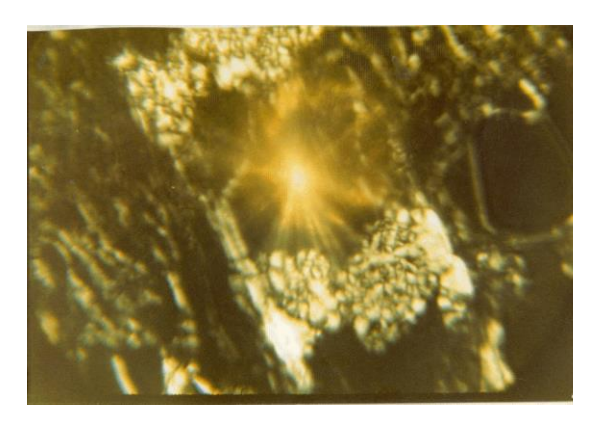


Figura 4.56: Mesofase laminar. Vetas oleosas y mosaico sobre matriz planar. Dioctil fosfinato de sodio 20 % en peso en agua, temperatura ambiente, polaroides cruzados X 450 [42].

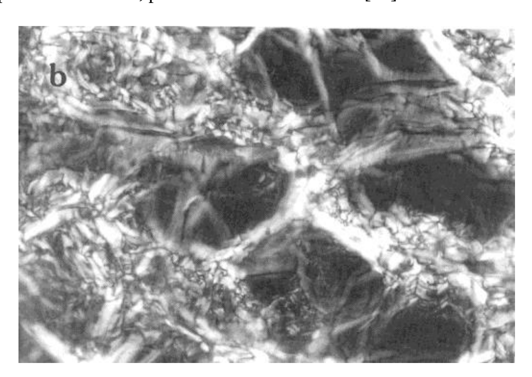


Figura 4.57: Mesofase laminar. Vetas oleosas en forma de collares de trozos de concha (mosaico) sobre matriz planar. n-tetradecanoato de cesio 76.9 % en peso en agua, formando una mesofase L_α. Polaroides cruzados X 200 **[48]**.

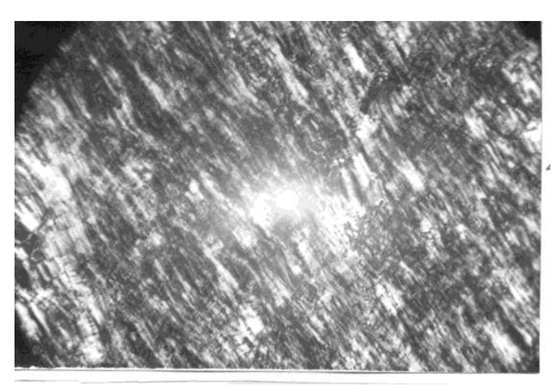


Figura 4.58: Mesofase laminar. Vetas oleosas gruesas sobre matriz planar. Un examen superficial de esta foto con aspecto de piel peluda podría confundirla con una textura fibrosa no geométrica de mesofase hexagonal, debido al desarrollo incompleto de las vetas oleosas. Notar, sin embargo, sobre el lado superior derecho, la típica textura en cinta de ametralladora. Acido n-decano fosfónico 49.6 % en peso en agua, 69 °C, polaroides

cruzados, X 100. [42].



Figura 4.59: Mesofase laminar. Vetas oleosas sobre matriz en mosaico de granulación fina y unidades positivas pequeñas. Acido n-decano fosfónico 69,7 % en peso en agua, 37,6 °C, polaroides cruzados, X 100. [42].



Figura 4.60: Mesofase laminar. Emulsión con vetas oleosas finas. Podría confundirse con la textura fibrosa no geométrica de mesofase hexagonal. Notar sin embargo la textura del borde de la burbuja cerca del centro, mostrando una unidad positiva deformada. Emulsión de ácido n-decano fosfónico 20 % en peso en agua, 30 °C, polaroides cruzados. [42].

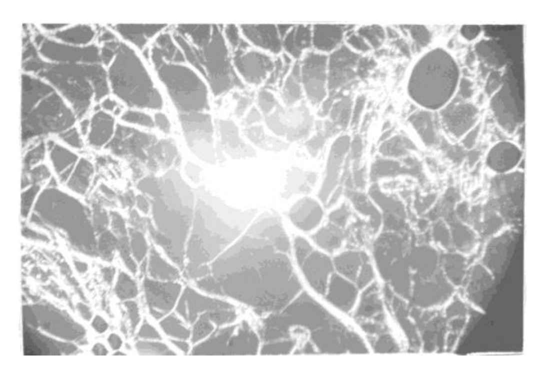


Figura 4.61: Mesofase laminar. Vetas oleosas formadas por cadenas de pequeñas unidades positivas doradas sobre matriz planar. Acido n-decano fosfónico 8,9 % en peso en agua, 44 °C, polaroides cruzados, X 100 [42].

Bastoncillos (1.2.2.6) (Bâtonnets)

Los bastoncillos son un tipo de gotículas punteadas exhibidas por sustancias esmécticas **[6]**, en la transición de fase amorfa a esméctica. Son pequeños objetos separados teniendo una característica elongación a lo largo de un eje de simetría rotacional pero poseyendo una gran variedad de formas. Usualmente están asociadas con precipitación muy rápida, y se encuentran comúnmente en fases laminares precipitadas del líquido isotrópico por enfriamiento o por evaporación cerca de los bordes del cubreobjetos. Aparecen en los límites de transición de fases, y se supone que son monocristales líquidos. Pude hablarse de un tipo de condición de sobresaturación **[44]**. Cambian de forma muy rápido, caracterizando de esta forma una región de transición de materiales entre fases. Fueron descritos por Friedel **[41,49]** y estudiados extensamente por Winsor y Rogers **[50]**. Tanto las mesofases laminar cuanto la hexagonal pueden presentar esta textura, pero difieren diagnósticamente en apariencia y en propiedades ópticas si provienen de la mesofase laminar o de la hexagonal. Un ejemplo se ve en la **Figura 4.62**. Son figuras de revolución alrededor de un eje central, p. ej. el eje largo del bastoncillo de las **Figuras 4.63 a 4.66**. En bastoncillos de fase laminar, las laminillas esmécticas son normales al eje, mientras que en los bastoncillos en mesofase hexagonal, los cilindros de la estructura rodean al eje.

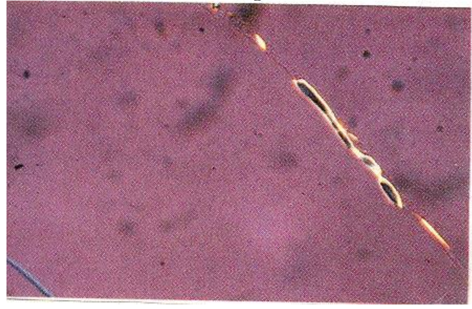


Figura 4.62: Mesofase laminar. Bastoncillos apareciendo en el límite de transición entre la fase laminar y la cúbica inversa, sistema ácido dodecil bencén sulfónico-agua, 80 %, 49.1 °C, polaroides cruzados, X 160, placa 1λ intercalada. La forma de los bastoncillos cambia rápidamente dividiendo dos fases muy viscosas **[44]**.

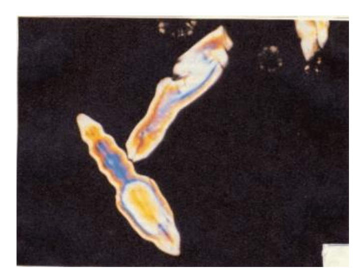


Figura 4.63: Mesofase laminar. Bastoncillos (*bâtonnets*) producidos por enfriamiento del fundido isotrópico de tetraetoxicolesteril semisuccinato **[31]**.

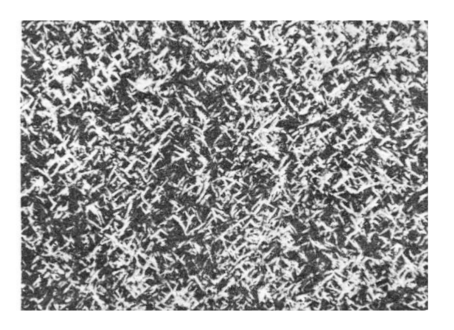


Figura 4.64: Mesofase laminar. Fase sólida laminar de mezcla equimolecular de alcohol cetílico y esteárico a 20 °C mostrando una textura probablemente compuesta de bastoncillos. Polaroides cruzados **[51]**.

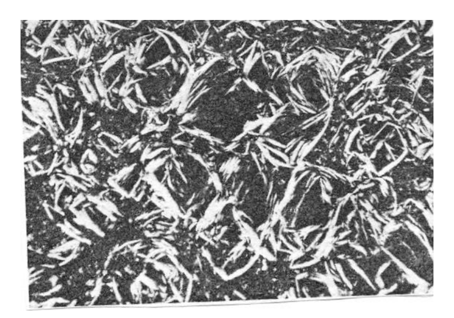


Figura 4.65: Mesofase laminar. Mesofase laminar de poli (oxietileno)$_{20}$ gliceril monoestearato a 21 °C, mostrando la misma textura que la foto anterior. Polaroides cruzados **[51]**.

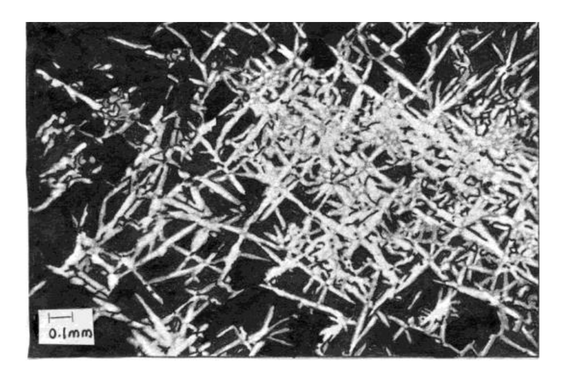


Figura 4.66: Mesofase laminar. Bastoncillos aciculares de mesofase laminar creciendo en una matriz isotrópica. Muestra gruesa de NP-10 (p-isononilfenol decaglicol éter) 8.7 % en agua. Polaroides cruzados **[35]**.

En ciertas condiciones pueden crecer formando estructuras intrincadas en forma de amontonamientos de agujas (**Figuras 4.67 a 4.69**). La estructura de lancetas presentada por a mesofase esméctica de bromuro de didodecil dimetil amonio anhidro parece ser de este tipo (**Figura 4.68 y 4.69**).

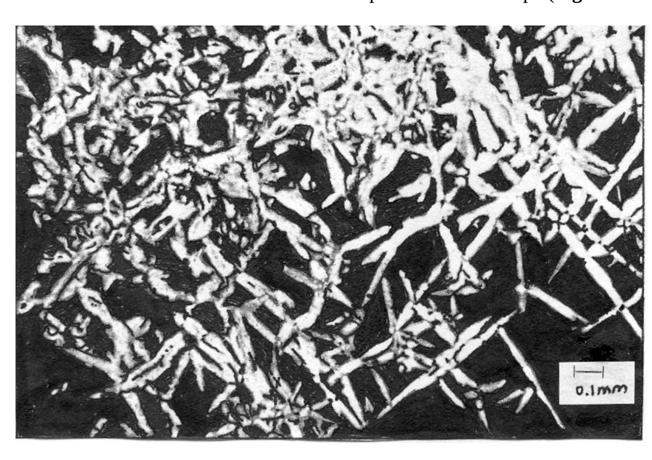


Figura 4.67: Mesofase laminar. Bastoncillos aciculares de mesofase laminar creciendo en una matriz isotrópica. Muestra delgada de NP-10 (p-isononilfenol decaglicol éter) 9.7 % en agua. Polaroides cruzados **[35]**.



Figura 4.68: Mesofase laminar. Se trata de una mesofase esméctica S_T de bromuro de hexadecil dodecil dimetilamonio, obtenida como bastoncillos mediante lento enfriamiento del fundido isotrópico, en el punto de transformación a 142 °C. Polaroides cruzados X 180 **[52]**.



Figura 4.69: Mesofase laminar. Se trata de una mesofase esméctica S_T de bromuro de hexadecil dodecil dimetilamonio, obtenida mediante lento enfriamiento del fundido isotrópico, a 128 °C. Obsérvense las estructuras formadas por desarrollo de los bastoncillos. Polaroides cruzados X 180 **[52]**.

Figuras de mielina.

Las figuras de mielina son estructuras tubulares formadas disolviendo compuestos anfifílicos en agua. Aparecen en sistemas que no forman fase hexagonal normal, así que la laminar puede estar en contacto directo con el agua **[53]**. Como se mencionó, las figuras de mielina son las primeras estructuras cristalinas líquidas descritas en la literatura. Las **Figuras 4.70 y 4.71** muestran ejemplos. La formación de las estructuras puede ser entendida sobre la base de consideraciones de energía de deformación.

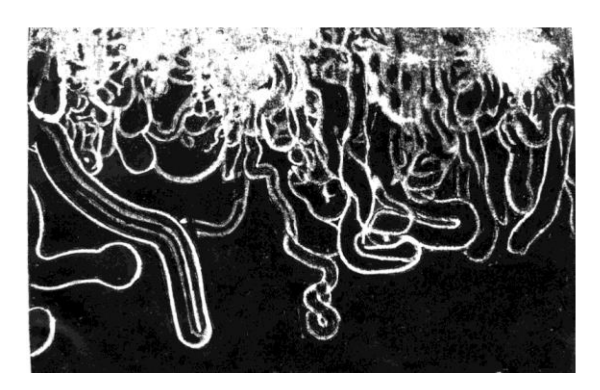


Figura 4.70: Mesofase laminar. Figuras de mielina de lecitina vegetal en agua, por dilución periférica. Campo oscuro X 48 **[49]**.

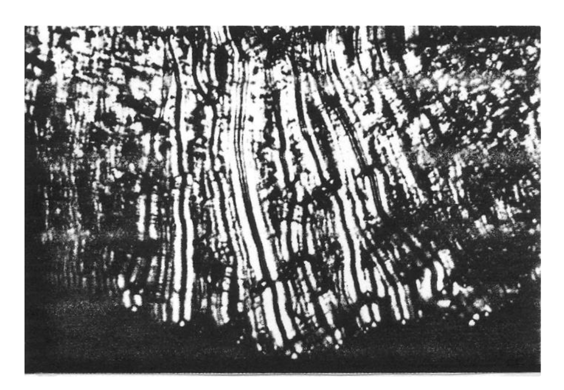


Figura 4.71: Mesofase laminar. Figuras de mielina de ioduro de 1-metil-4 (2 bipentiletil) piridinio:

$$\left(H_3C-(CH_2)_4\right)_2CH-CH_2-C_5H_4\overset{+}{N}-CH_3\ \ I^-$$

por dilución del surfactante en agua. Temperatura ambiente, polaroides cruzados **[54]**.

Los estudios ópticos sugieren que las láminas forman cilindros concéntricos alrededor de los ejes de estructuras tubulares. Investigaciones con microscopio electrónico han mostrado esa disposición **[53]**. Luego de un tiempo los cilindros tienden a hacerse más anchos y gradualmente ocurre una transición a estructuras laminares. Esto indica que las estructuras son estables mientras exista un gradiente de concentración dentro de la fase laminar. La concentración de agua en un cilindro será mayor cerca de la superficie y decrece hacia el centro. Consecuentemente las bicapas tienen dos lados no equivalentes y poseen entonces una curvatura intrínseca. La curvatura es dirigida hacia afuera desde que el área superficial por grupo polar es mayor a mayor concentración acuosa (v.p.ej. refs **55 y 56**). La existencia de una curvatura intrínseca puede estabilizar los cilindros **[49]**.

Por dilución periférica se pueden ver los cilindros (incluso con luz no polarizada) crecer y retorcerse como gusanos. Las **Figuras 4.72 a 4.74** muestran una secuencia de aparición de figuras de mielina por dilución periférica.



Figura 4.72: Mesofase laminar. Figuras de mielina y esferulitas positivas y negativas desprendiéndose del borde de un cristal de ácido n-decano fosfónico en contacto con agua. Polaroides cruzados, X 100 [42].



Figura 4.73: 1,2 decanodiol en contacto con agua, produciendo figuras de mielina [57].

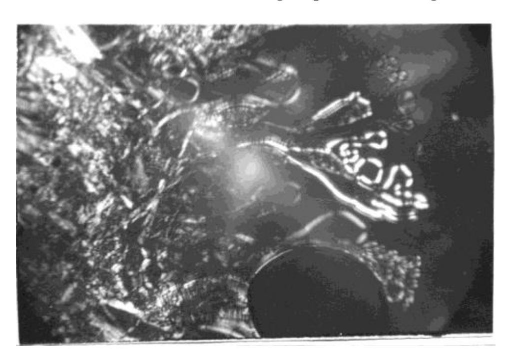


Figura 4.74: Mesofase laminar. Figuras de mielina obtenidas por dilución periférica con agua de cristales de ácido n-decano fosfónico a 25 °C, Polaroides cruzados, X 100. [42].

Las figuras de mielina se pueden observar fácilmente entre polaroides cruzados, con campo oscuro y con luz común (Figuras 4.75 y 4.76)

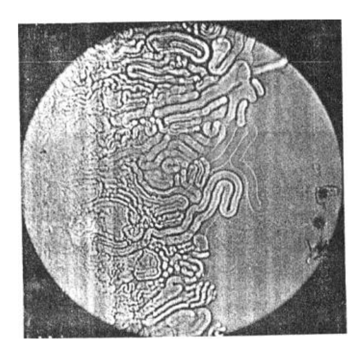
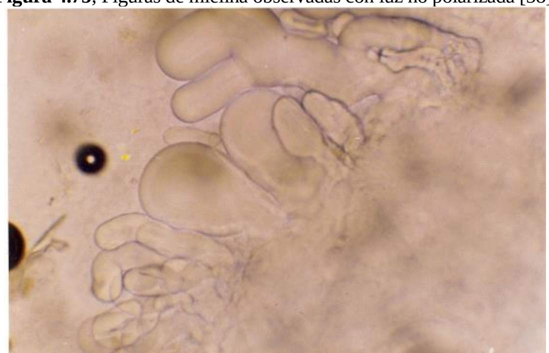
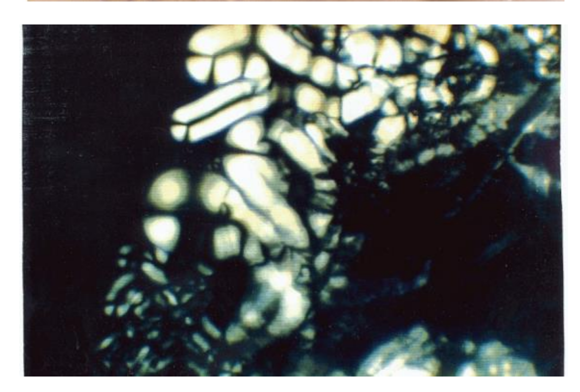


Figura 4.75; Figuras de mielina observadas con luz no polarizada [58].





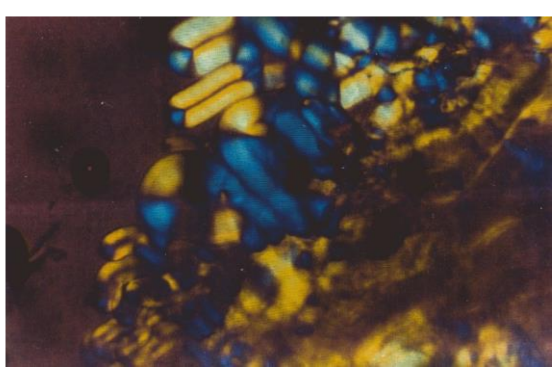


Figura 4.76: Acido n-dodecano fosfónico por dilución periférica con agua. Arriba: con luz no polarizada, centro, polaroides cruzados, abajo: polaroides cruzados y placa de retardación. [42].

En algunos casos, las figuras de mielina presentan estriaciones transversales (**Figura 4.77)**.

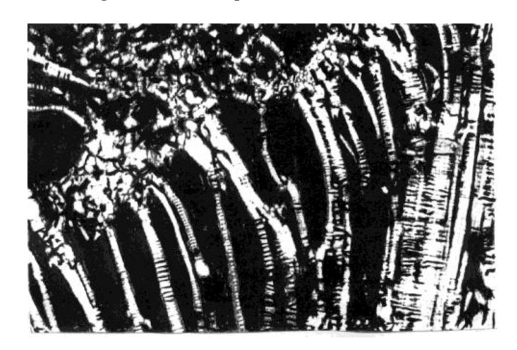


Figura 4.77: Mesofase laminar. Tubos de mielina de lecitina en la interfase con agua, mostrando claramente las estrías transversales **[11].**

Estas estructuras en forma de tubos se pueden formar también cuando gotas laminares son forzadas a fluir rápidamente **[15]**. Inversamente, los tubos pueden estrecharse y eventualmente romperse para formar vesículas (**Figura 4.78**).

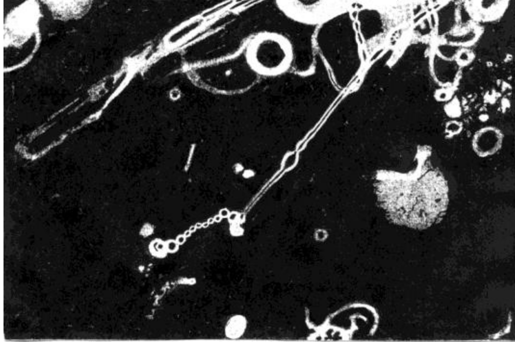


Figura 4.78: Mesofase laminar. Vesículas y figuras de mielina. Lecitina vegetal y agua. Campo oscuro, 16x10/3 **[27]**.

Vesículas.

Las fases liotrópicas laminares, especialmente en el sistema lecitina-agua, pueden formar vesículas[18]. Estas son membranas esmécticas cerradas formando cuerpos de diferentes formas. El espesor de la membrana varía. Puede ser tan delgada como una doble capa. En membranas muy delgadas las fluctuaciones térmicas son directamente observables (Figura 4.79)

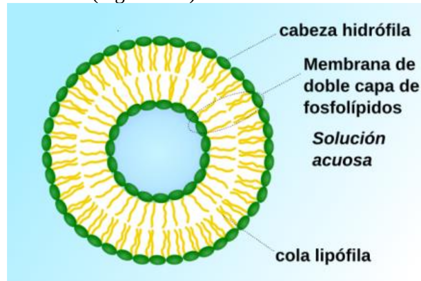


Figura 4.79; Sección de una vesícula unilamelar [59].

En el equilibrio final, las vesículas formadas en una mezcla de lecitina y agua asumen una forma esférica. Sin embargo, también puede haber presentes estructuras cilíndricas **(fig. 4.80)**. En el centro de la foto puede verse una ristra de cuentas, que se forma por el decaimiento de la estructura cilíndrica que la continúa. La forma en que ocurre esta transformación sugiere que las estructuras son vesículas cilíndricas, que parecen ser inestables y transformarse en esferas. Las esferas no se separan del todo, sino que permanecen conectadas por pequeños tubos mientras no se perturba el sistema externamente. La inestabilidad comienza por una variación periódica del diámetro del cilindro.

Las vesículas pueden ocasionalmente ser vistas con luz común, cuando la diferencia entre índices de refracción del solvente y el material de las vesículas es suficiente (**Figura 4.80**).

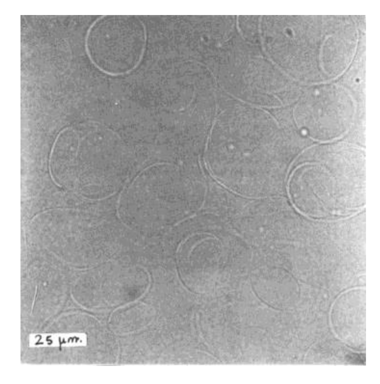
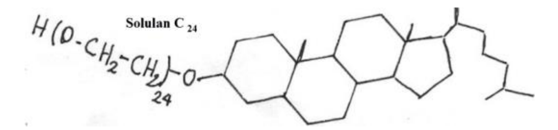


Figura 4.80: Mesofase laminar. Microfotografía de vesículas producidas incubando hexadecil diglicerol éter ($C_{16}H_{33}$-O[CH_2-CHOH-CH_2-O]$_2$-H): colesterol:dicetil fosfato 69:39:2 con solulan C_{24}:



en las proporciones de lípido total en vesículas de surfactante no iónico: solulan C_{24} 12.86:2.14. X 800. **[60].**

<u>Otras estructuras en mesofases laminares.</u>

[18] Las vesículas formadas por anfifilos también reciben el, nombre de liposomas.

Gotas en terracería

La **Figura 4.81** muestra el aspecto de las gotas en terracería, con y sin luz polarizada. La formación de las texturas en terracería es favorecida por el uso de capilares aplanados, puesto que el tamaño de las cavidades en los capilares evita que las fuerzas orientantes que emiten las superficies de vidrio sean efectivas. Otra opción es el uso de un portaobjetos excavado. La existencia de las estructuras en terracería depende de la orientación de las moléculas en la fase laminar. Estas texturas son observadas especialmente dentro de regiones laminares de gotas únicas. Otro ejemplo notable es el de la **Figura 4.82**.

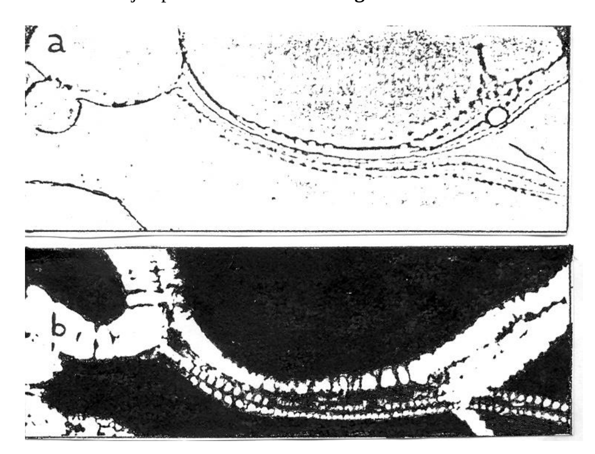


Figura 4.81: Mesofase laminar. (1.1.3.2)(1.2.24). Gotas en terracería en luz común (a) y con polaroides cruzados (b), enfocada a niveles intermedios. Notar los detalles cónicos focales en la terracería. X 170 **[2]**.



Figura 4.82: Mesofase laminar. Textura en terracería. Behenato de potasio/etilén glicol, 22 % en moles de surfactante, 395 K, polaroides cruzados X 100 **[24]**.

Emulsión

Las **Figuras 4.83 a 4.87** muestran el aspecto de la fase laminar cuando la mayoría de los dominios o gotículas está en tamaño coloidal. Buscando cuidadosamente se encuentran unidades positivas y negativas que confirman la identificación.



Figura 4.83: Mesofase laminar. Emulsión de mesofase laminar de baja temperatura de ácido n-decano fosfónico en solución isotrópica, 20 % en peso en agua, 26.2 °C, polaroides cruzados X 200. [42].



Figura 4.84: Mesofase laminar. Textura en emulsión con gotículas individuales en una matriz predominantemente coloidal. Polaroides cruzados X 100 **[2]**.

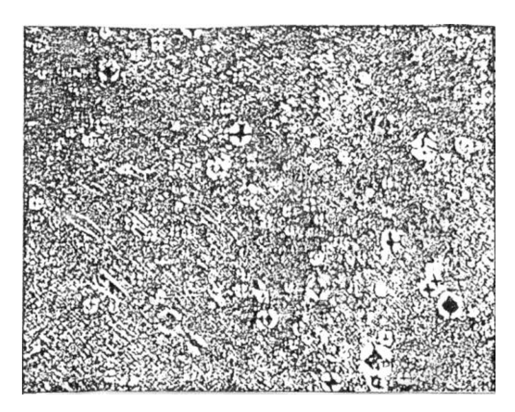


Figura 4.85: Mesofase laminar. Textura en emulsión. Gotículas en matriz de grano relativamente grueso. Polaroides cruzados X 100 **[2]**.

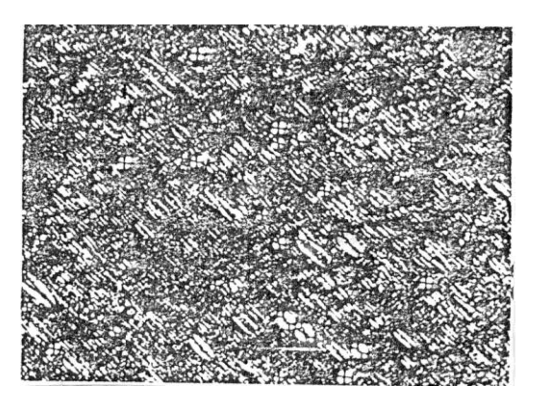


Figura 4.86: Mesofase laminar. Texturas en emulsión. Gotículas sobre matriz orientada en diferente dirección. Notar las cruces en forma de X y aserradas. Polaroides cruzados X 100 **[2]**.

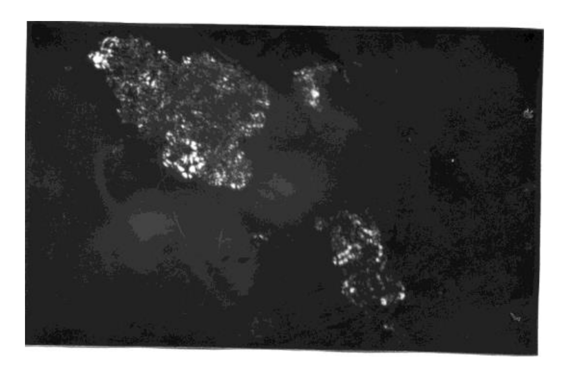


Figura 4.87: Mesofase laminar. Gotículas de mesofase laminar emulsionada en líquido isotrópico. Sistema dioctil fosfinato de sodio agua a temperatura ambiente. Notar las pequeñas unidades negativas formando parte de la masa. El color de la muestra es amarillo dorado. Polaroides cruzados. [42].

BIBLIOGRAFIA CITADA

1.-Rosevear,F.B., J. Am. Oil. Chem. Soc., 31, 628 (1954).
2.-Rosevear,F.B., Res. & Develop. Dep. Rep., Dec. 4 (1978).
3.-McGrath. KM, *Colloid Polym Sci* 274 (6) 499 (1996)
4.-Friberg, S.E., Amran, A., Yang, C.C., Sjöblom, S., *Colloids & Surfaces* **63**, 269 (1993).
5.-Bragg,W.H., *Trans. Faraday Soc.*, 29, 1056 (1933).
6.-Bragg,W.H., *Proc. Roy. Inst. G.B.*, 28, 57 (1934).
7.-Friedel,G., *Ann. d. Physique*, 18, 304 (1922).
8.-Hartstone,N.H., y Stuart,A., "Crystals and the Polarizing Microscope", Arnold, London (1970).
9.-Lawrence,A.S.C., *J. Roy. Microscop. Soc.*, 58, 30 (1938).
10,-Lehman,O., "Flüssige Kristalls", Engelman,Leipzig (1904).
11.-Gray,G.W. y Winsor,P.A. (Eds.) "Liquid Crystals and Plastic Crystals", Horwood, Chichester (UK) (1975).
12.-Platz G, Thunig C, *Langmuir* 12(7), 1906 (1996)
13.-Larson, K. *Zeitschr. Phys. Chem*. **56**, 173 (1967)

14.-Friedel, G., *Ann. Phys.*, **18**, 273 (1922).
15.-13.-Van de Pas, J., "A Study of the Physical Properties of Lamellar Liquid Crystaline Dispersions", Ruckuniversiteit Groningen (1993).
16.-Benton, W.J., Raney, K.H., Miller, C.A., *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 363 (1986).
17.-Winsor, P.A., en "Liquid Crystals and Plastic Crystals", vol. 1, Gray, G.W. and Winsor, P.A., Eds. Ellis Harwood, Chichester (1974), p. 223.
18.-Yamaguchi, M., Yoshida, K., Tanaka, M., Fukushima, S., *J. Electron Microsc.* **31**, 249 (1982).
19.-Harrison, R. , Lunt G.G., "Biological Membranes", Blackie, Glasgow (1980).
20.-Handjani-Vila, R.M., Ribier, A., Rondout, B., Van Lerberghie, G.,*Int. J. Cosm. Sci.*, **1** 303 (1979).
21.-Eckert, Th., Fisher, W., *Coll. Polym. Sci.*, **259** 553 (1981).
22.-Van de Pas, J.C., *Tenside Surf. Det.*, **28** 158 (1991).
23.-Puig, J.E., Franses, E.I., Talmon , Y., Davis, H.T., Miller, W.G. Scriven, L.E., *Soc. Petroleum Eng. J.*, Feb. 1982, p.37.
24.-Dörfler, D., Knape, M., *Tenside Surf. Det.* **30(3)**, 196 (1993).
25.-22.-Kunieda H, Nakamura K, Olsson U., Lindman B, *J Phys Chem* 97 (37) 9527 (1993)
26.-Hyde AJ, Lambridge DM, Lawrence ASC, *Discuss Faraday Soc*, 18, 239 (1957)
27.-Franses, E.I., Puig, J.E., Talmon, Y., Miller, W.G., Scriven, I.E., Davis, H.T., *J. Phys. Chem*. **84**, 1547 (1980).
28.-Winsor,P.A. y Rogers,J., *Nature*, 216 , 477 (1967)
29.-Winsor,P.A. y Rogers,J., *J. Colloid Interface Sci*.,30, 247 (1969).
30.-Bragg,W.H.,*Proc. Roy. Inst. G.B*.,28, 57 (1934).
31.-Decker, G., Ringsdorf, H., Liquid Cryst. **13(1)**, 57 (1993).
32.-Rançon, Y, Charvolin, J., J. Phys. Chem., **92**, 2646 (1988).
33.-Heusch, R., *Tenside* **12(2)**,. 81 (1973).
34.-Kekicheff, P. , Tiddy, G.J.T., *J. Phys. Chem*. **93**, 2520 (1989).
35.-Heusch, R., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **65**, 186 (1978).
36.-McGrath KM, Drummond CJ, *Colloid Polym Sci*, 274(4), 316 (1996)
37.-Kilpatrick, R.K., Miller, F., Debauvais, F., Wittman, J., *J. Colloid Interface Sci*., **87**, 356 (1982).
38.-Candau, F., Ballet, F., Debrouvais, F., Wittmann, J., *J. Colloid Interface Sci.*, **87**, 356 (1982).
39.-Belmajdoub A, Marchal JF, Casnet D, *New J Chem* 11(5), 415 (1987)
40.-Lehman,O., *Z. physik. Chem*., 4, 462 (1889).
41.-Lehman,O., Wied. *Ann.*, 56, 771 (1895).
42.-Fotografía de los autores.
43.-Suzuki, T., Takei, H., *Nippon Kagaku Kaishi*, **5**, 633 (1968).
44.-Tezak, D., Hertel, G., Hoffmann, H., *Liquid Cryst*. **10(1)**, 15 (1991).
45.-Hartsshone, N.H., "The microscopy of Liquid Crystals", Microsciope Publications, London (1974), p. 115.
46.- P.C. Schulz, M. Abrameto, J.E. Puig, F.A. Soltero-Martínez y A. González-Alvarez, "Phase Behavior of the Systems n-Decanephosphonic Acid - Water and n-Dodecanephosphonic Acid- Water", *Langmuir*, 12/12, 3082-3088 (1996).
47.-Faure, A., Lovera, J., Grégoire, P., Chachaty, C., *J. Chem. Phys*., **82(7/8)** 779 (1985).
48.-Blackburn, J.C., Kilpatrick, P.K., *J. Colloid Interface Sci*., **149(2)**, 450 (1992).
49.-Friedel, G., Friedel, E., *Z. Kristall.* **79**, 1 (1931).
50.-Winsor,P.A. y Rogers,J., *V Internat. Congr. Surface Active Subst.*, Barcelona (1968).
51.-de Vringer, T., Joosten, J.G.H., Junginger, H.E., *Colloid Polym. Sci.* **265**, 167 (1987).
52.-Alami, E., Levy, H., Zana, R., weber, P., Skoulios, A., *Liquid Cryst.*, **13(2)**, 201 91993).
53.-Sakurai, I., Susuki, T., Sakurai, S., Biochim. Biophys. Acta, (1989) 895, 101.
54.-Nusselder, J.J., Engberts, J.B.F.N., Van Doren, H.A., *Liquid Cryst*. **13(2)**, 213 (1993).
55.-Luzzatti,V., en "Biological Membranes" (O.C. Chapman, Ed.) Academic Press,New York.
56.-Ekwall,P. en "Advances in Liquid Crystals" (G.H. Brown,Ed.) V.1, p.1, Academic Press,New York (1975).
57.-Wingert LM, *Rec. Trav. Chim Pays Bas*, **113**(4), 260 (1994)
58.-Winsor, P.A., *Chem. Rev*. **68**, 1 (1968).
59.-De Wikipedia, Liposoma (consultado 14/8/2022)]

60.-Uchegbu, I.F., Bouwtra, J.A., Florence, A.T., *J. Phys. Chem*., **96**, 10548 (1992)

-5-

LA FASE HEXAGONAL (*MIDDLE*)

Esta fase también se conoce como "*middle*", y puede ser directa (si los grupos polares están hacia afuera de los cilindros y la fase continua es agua) o inversa, si los grupos polares están en el interior de los cilindros y la fase continua es hidrocarbonada. Se indica, en la nomenclatura de Winsor, como M_1 y M_2, según sea directa o inversa, respectivamente. Otra nomenclatura es H_1 y H_2, respectivamente. Es traslúcida y mucho más rígida que la laminar, a pesar de su mayor dilución.

La fase hexagonal es ***biaxial***, y en ella un eje óptico, y consecuentemente el director, es paralelo al eje de los cilindros. El otro eje óptico es normal a los cilindros **[1]**. Gilchrist *et al*.**[2]** hallaron que es ópticamente ***negativa***. Las estructuras de baja energía son aquéllas en las que los cilindros permanecen no perturbados en su empaquetamiento hexagonal y donde la distancia entre los cilindros permanece constante. Un plano que corte a un cilindro transversal y perpendicularmente, también corta a los otros del mismo dominio verticalmente. Es decir, el director es vertical a una familia de planos **[3]**. Las intersecciones de planos corresponden a disclinaciones. No hay disclinaciones puntuales. Las líneas de disclinación son rectas y no pueden haber más de una línea de disclinación por dominio. En tales dominios las líneas de campo (y los ejes de los cilindros) forman círculos concéntricos o fracciones de círculos alrededor de la línea de disclinación vertical. La **figura 5.1** muestra un ejemplo de fase hexagonal (*middle*) cuya textura es formada por dominios conteniendo líneas verticales de disclinación. En general, diferentes dominios están separados por límites nítidos. Otras texturas pueden mostrar dominios menos regulares sin líneas de disclinación. Los dominios individuales usualmente muestran una división por líneas radiales dando un patrón en abanico.



Figura 5.1: Mesofase hexagonal. Unidades en abanico (2.2.1.3). Gotículas redondeadas precipitadas bajo cubreobjetos por lenta evaporación de agua a partir de solución 20 % de dodecanoato de potasio. Temperatura ambiente. Polaroides cruzados X 140 **[4]**

La mesofase hexagonal muestra un grupo de texturas no geométricas. La fase hexagonal, si bien es completamente capaz de desarrollar texturas geométricas, ordinariamente desarrolla patrones relativamente gruesos simplemente por digestión espontánea. Se ha notado que el desarrollo de texturas geométricas ocurre solamente en la presencia de líquido isotrópico visible, es decir, con suficiente dilución o calentamiento. Esto puede significar ya sea que es requerido algo de líquido isotrópico para el desarrollo de "granos" de fase hexagonal por digestión o que la propia fase hexagonal, cuando está suficientemente diluida o calentada, se hace lo suficientemente fluida para permitir el reacomodamiento en texturas geométricas.

Texturas axiales (2.1).

Estas texturas son análogas a las uniaxiales en fase laminar (Ver Tabla 4.I, 1.1). Las texturas verdaderamente planares son raras en la fase hexagonal, pero pueden verse en algunas ocasiones, como en la **Figuras 5.2 y 5.3**, junto con esferulitas positivas (**Figura 5.4**).

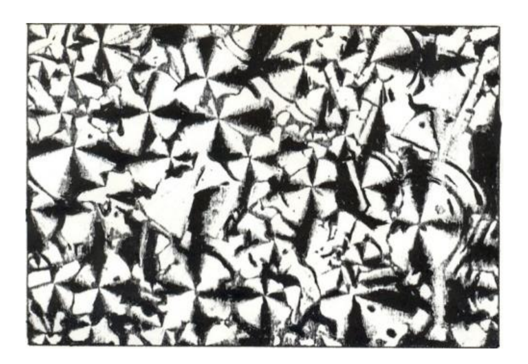


Figura 5.2: Mesofase hexagonal. Texturas esferulíticas del sistema Tritón X-100/agua. Polaroides cruzados X 100 **[5]**.

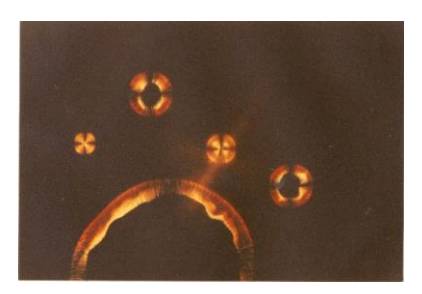


Figura 5.3: Mesofase hexagonal. Fondo isotrópico o pseudoisotrópico mostrando esferulitas muy grandes con centro achatado pseudoisotrópico. Bromuro de dodecil alil dimetilamonio (CH_3-$(CH_2)_{10}N^+(CH_3)_2CH_2CH$=$CH_2$ Br^-) -amonio-agua. Polaroides cruzados **[6]**.

Texturas cónicas focales (2.2).

2.2.1. Solo se encuentra una textura unitaria, en abanico. Las unidades positivas (Figura 5.4) tienen un aspecto diferente a las de la fase laminar, la fase hexagonal no exhibe geometría cónica focal simple. Consecuentemente, la ausencia de brazos de extinción curvados es de importancia fundamental para distinguir esta fase de la laminar.

La ausencia de unidades negativas en la fase hexagonal surge del hecho de que la proximidad de unidades en abanico no produce su fusión, como lo hacen las unidades en abanico de la fase laminar. En lugar de eso, se unen a lo largo de un límite generalmente irregular semejante al de típicos agregados policristalinos.

Las unidades en abanico separadas (2.2.1.1) se han encontrado entre gotículas redondeadas (**Figuras 5.5 a 5.12**) donde la fase hexagonal precipita de una solución isotrópica. Un posterior crecimiento de esas gotas por enfriamiento o por evaporación del agua conduce finalmente a la formación de texturas compuestas en abanico. En las gotículas, las varillas son normales a las plaquitas.

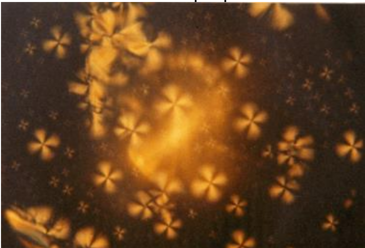


Figura 5.4: Mesofase hexagonal. Textura de esferulitas positivas típicas de esta mesofase. Bromuro de dodecil alil dimetilamonio -agua. Polaroides cruzados **[6].**

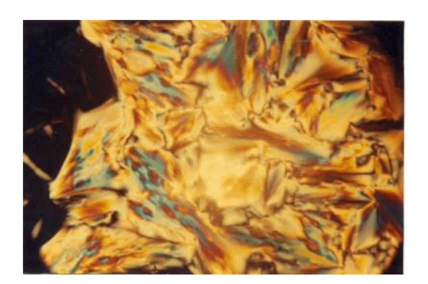


Figura 5.5: Mesofase hexagonal. Textura en abanico poco desarrollada con colores de interferencia debidos al excesivo espesor de la muestra. Bromuro de dodecil alil dimetilamonio /agua. Polaroides cruzados **[6]**.

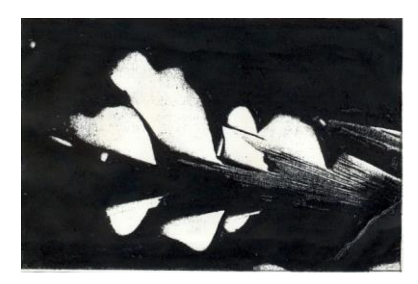


Figura 5.6: Mesofase hexagonal. Crecimiento de la textura en abanico. Cloruro de dodecilamonio y agua a 67 °C. Polaroides cuzados X 48 **[5]**.



Figura 5.7: Mesofase hexagonal. Octanonil-α,ω-bis (bromuro de dimetil dodecil amonio) aprox. 70 % en peso en agua, 25 °C, polaroides cruzados X 200, mostrando unidades en abanico desarrolladas de la fase hexagonal II **[7]**.

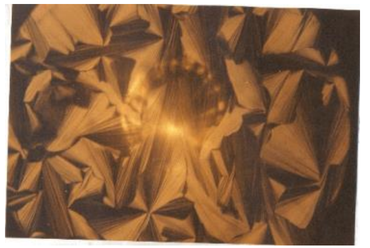


Figura 5.8: Mesofase hexagonal. Espectacular textura en abanico mostrando dominios con líneas verticales de disclinación. Bromuro de dodecil alil dimetilamonio. Polaroides cruzados **[6]**.



Figura 5.9: Mesofase hexagonal inversa de Aerosol OT anhidro. Uno de los muy escasos ejemplos de un surfactante que muestra mesofases a temperatura ambiente al estado puro. La muestra fue fundida y luego lentamente enfriada (velocidad de enfriamiento 1 °C/min), dejada a 20 °C un día y sellada entre láminas de vidrio con resina epóxica para evitar la toma de agua del medio. Textura en abanico, polaroides cruzados X 100 **[8]**.

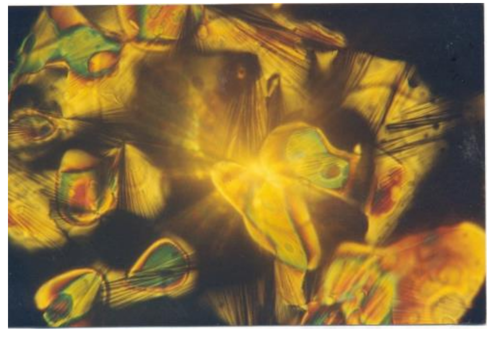


Figura 5,10 : Textura en abanico de mesofase hexagonal en matriz isotrópica. Notar los colores de interferencia. Metacrilato de hexadecil trimetil amonio –agua, X 100, 25 ºC, polaroides cruzados [6]

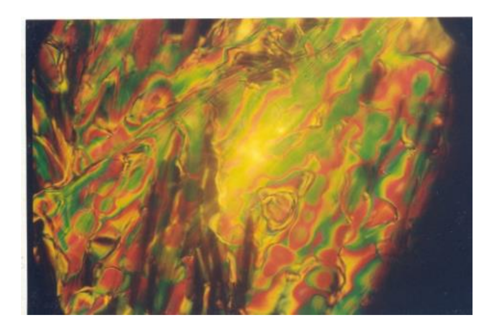


Figura 5.11: Textura en abanico de mesofase hexagonal en matriz isotrópica. Notar los colores de interferencia por el excesivo grosor de la muestra. Metacrilato de hexadecil trimetil amonio –agua, 70 %, X 100, 60 ºC, polaroides cruzados [6].

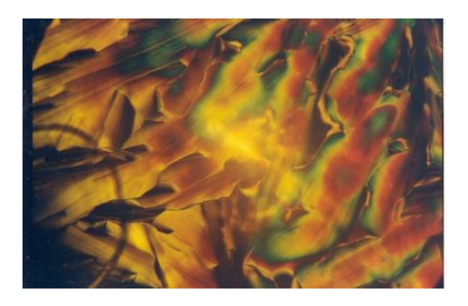


Figura 5.12: Textura en abanico en matriz isotrópica. Notar los colores de interferencia por el excesivo grosor de la muestra del lado derecho. Metacrilato de hexadecil trimetil amonio –agua, 70 %, X 100, 62 ºC, polaroides cruzados [6].

Texturas compuestas (2.2.2).

En la Tabla 4-I puede notarse que las texturas compuestas comunes de la fase hexagonal son relativamente no comunes en la laminar y viceversa.

Vetas oleosas

Comentado [P3]:

Las vetas oleosas (2.2.2.1) en la fase hexagonal (**fig. 5.13**), a diferencia de la laminar, se encuentran solo en una matriz de fase isotrópica, evidentemente debido a que el flujo localizado requerido para la generación de esta textura no es posible por la alta viscosidad de la fase hexagonal homogénea.



Figura 5.13: Mesofase hexagonal. Vetas oleosas de mesofase hexagonal en líquido isotrópico. Polaroides cruzados, X 200 **[4]**.

Textura en abanico compuesta

La espectacular estructura en abanico compuesta (2.2.2.2) (v. **Figuras 5.14 a 5.20**) es la más comúnmente asociada con la fase hexagonal **[9-11]**. En esta fase, los detalles cónicos focales en los abanicos son generalmente invisibles aunque a altas amplificaciones (aprox. 500 X) hay a veces una sugestión de ellos. La fineza de las cintas indica que el abanico está hecho de muchos dominios estrechos cuyo detalle terminal debe ser necesariamente muy fino. El límite entre dos áreas en abanico es una discontinuidad acusada, aparentemente consistente solo de una línea irregular a lo largo de la cual se juntan dos zonas cristalinas líquidas adyacentes y cesan de crecer (**Figura 5.18**). Los brazos de extinción de un abanico de fase hexagonal, desde el ápice hasta el límite exterior, son rectos.

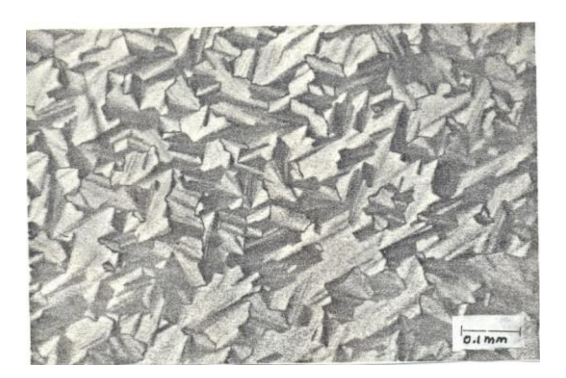


Figura 5.14: Mesofase hexagonal. Textura en abanico compuesta, NP-10 (p-isononilfenol-diglicol éter) 50 % en agua a 20 °C, en muestra delgada **[12]**.

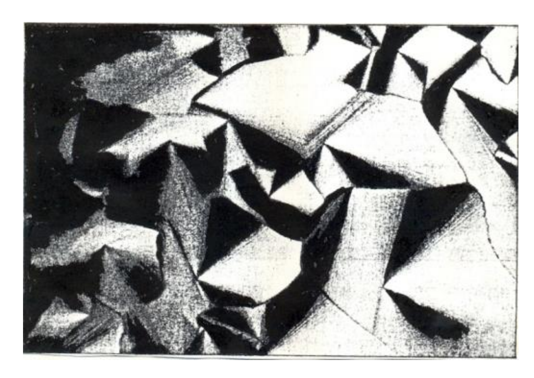


Figura 5.15: Mesofase hexagonal. Cloruro de decil amonio y agua a 64 °C. Textura en abanico compuesta. Polaroides cruzados X 160 **[5]**.

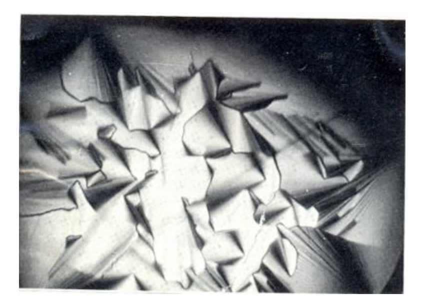


Figura 5.16: Mesofase hexagonal. Textura en abanico compuesta de estearato de potasio - etilén glicol éter entre 10 y 24 % en moles, 344 K, polaroides cruzados X 100 **[13]**.

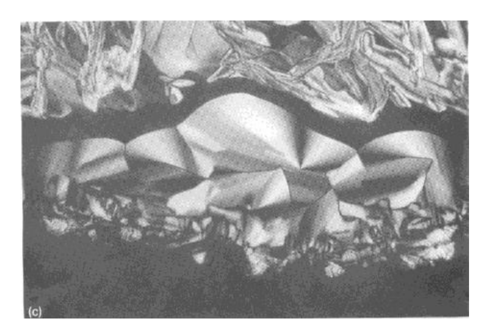


Figura 5.17: 3-(octadeciltio)-1,2-propanodiol en contacto con agua. Polaroides cruzados [14].



Figura5.18: Mesofase hexagonal. Muestra de emulgente PV-15 con 60 % de agua, muestra delgada mostrando estructura en abanico compuesta **[15]**.

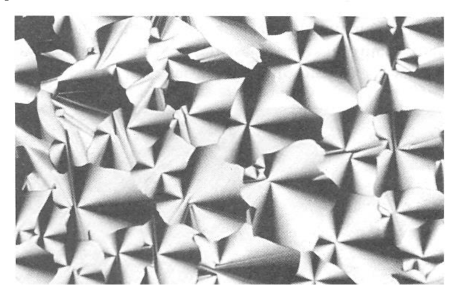


Figura 5.19: Textura en abanico de fase hexagonal de cloruro de hexadecil trimetil amonio (polaroides cruzados, X 200) Los pinceles no caen coincidentes con los ejes del polarizador y el analizador, sino que tienen un ángulo entre 5 y 10º. Notar que aún a esta baja magnificación los extremos centrales de los dos pinceles de un abanico no convergen al mismo punto [16].

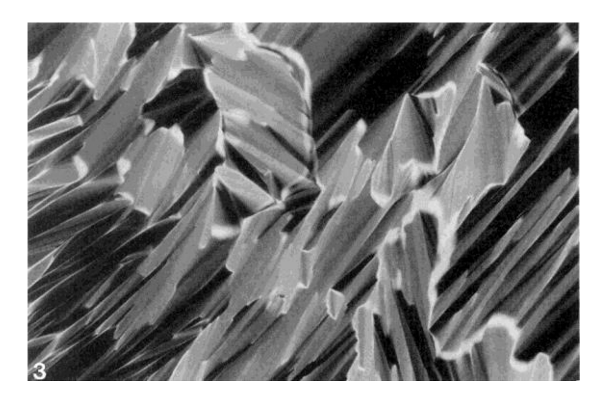


Figura 5.20: Mesofase hexagonal, mezcla 54 % de bromuro dehexadeciltrimetilamonio, 11 % de alcoholbcílico y 35 % de agua. Polaroides cruzados [17].

Textura angular

La textura "angular" (2.2.2.3) (**figs. 5.21 a 5.27**), frecuentemente exhibida por la fase hexagonal, es realmente una textura en abanico no desarrollada. Aparentemente debido a que hay muchos "granos" en estrecha proximidad, el desarrollo de abanicos obvios es restringido, aunque al menos unos pocos abanicos pequeños se encuentran usualmente. La mayoría de los granos son fragmentos angulares de abanicos. La textura angular es probable encontrarla en sistemas digeridos de mesofase hexagonal más solución isotrópica. Cuando la digestión es larga, esta textura frecuentemente se desarrolla en forma gradual en campos grandes, casi homogéneos de 2.2.2.4.

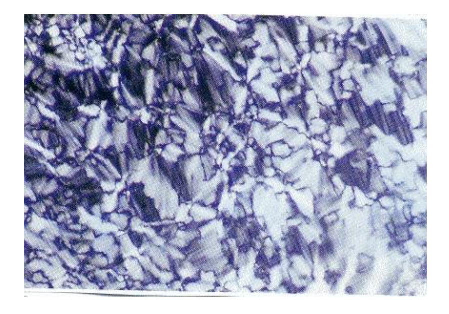


Figura 5.21: Mesofase hexagonal. Textura angular en el sistema hexadecilmonofosfato de potasio 30 % en peso en agua, a 50 °C, polaroides cruzados **[18].**



Figura 5.22: Mesofase hexagonal. Textura de mesofase hexagonal en abanico, behenato de potasio - etilén

glicol 27 % en moles, 352 K, polaroides cruzados, X 100 **[13]**.



Figura5.23: Mesofase hexagonal. Textura angular de fenilestearato de litio en 1-fenilheptano, fase hexagonal inversa (> 180 °C). Polaroides cruzados **[19]**.

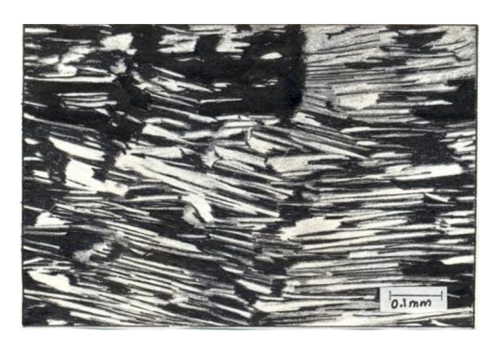


Figura5.24: Mesofase hexagonal. Textura angular atípica de emulgente PV-15 19.5 % en agua, muestra delgada a 28 °C. Polaroides cruzados **[20]**.



Figura 5.25: Mesofase hexagonal. Textura angular de emulgente PV-15, 40 % en agua, 20 °C, muestra delgada, polaroides cruzados **[20]**.



Figura 5.26: Mesofase hexagonal. Textura angular (2.2.2.6). Notar la ausencia de ruedas de pinchos. Polaroides cruzados X 70 **[4]**.



Figura 5.27: Fase hexagonal. Bromuro de hexadeciltrimetilamonio 37 % en peso en formamida, 70 ºC. Polaroides cruzados X4 Textura angular [21].

Bastoncillos

Los bastoncillos pueden verse en las **Figuras 5.28 a 5.37**. (2.2.2.5). La espectacular **Figura 5.36** puede ser un bastoncillo, aunque probablemente sean dos gotas grandes con zona planar central. Observar también las unidades positivas.



Figura 5.28: Mesofase hexagonal. Bastoncillos (2.2.2.8) de la mesofase hexagonal precipitados de líquido isotrópico. Polaroides cruzados X 50 **[4]**.



Figura 5.29: Bastoncillos formados en un sistema muy fluido de dodecil sulfato de sodio en octanol, y agragando agua hasta saturación [22].

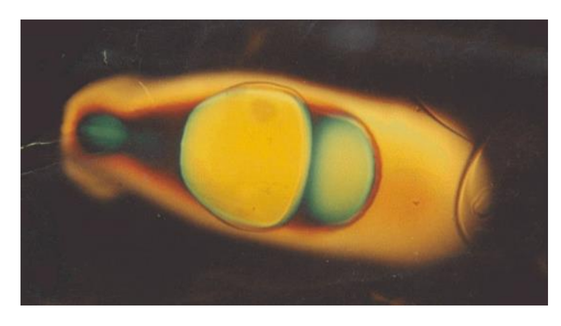


Figura 5.30: bastoncillo de bromuro de dodecil alil dimetil amonio, 50 % en peso en agua, 18 ºC. [6].

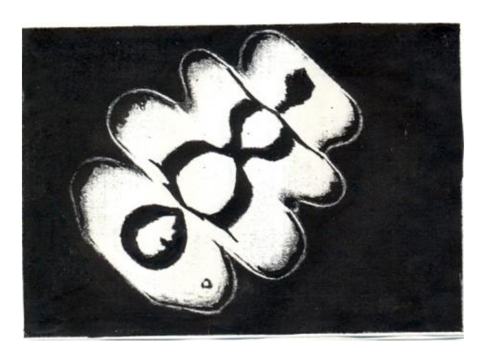
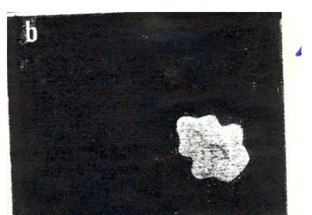


Figura 5.31: Mesofase hexagonal. Bastoncillo posicionado a 45°, mostrando áreas brillantes con colores de interferencia y pseudoisotropía (homoetropía). Sistema caprilato de sodio-agua, obtenido por evaporación lenta de solución isotrópica. Polaroides cruzados con direcciones de vibración paralelos a los bordes de la figura, X 200 **[5]**.





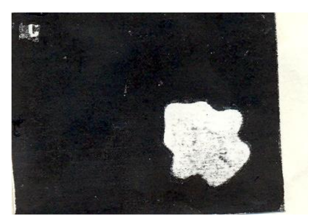


Figura 5.32: Mesofase hexagonal. Desarrollo de bastoncillos y plaquetas de hexagonal normal por evaporación periférica de caprilato de sodio entre porta y cubreobjetos. La exposición b es a 60 minutos y la c a 120 minutos de la a. Polaroides cruzados X 66 **[4]**.

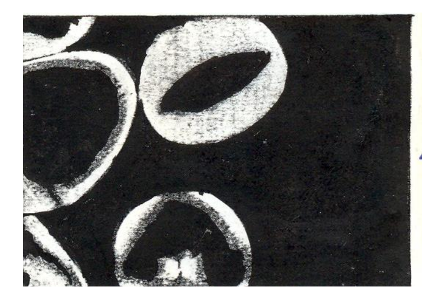


Figura 5.33: Mesofase hexagonal. Bastoncillos con aspecto longitudinal y transversal. Polaroides cruzados X 100 **[5]**.



Figura 5.34: Mesofase hexagonal. Bastoncillos producidos al precipitar por evaporación periférica de solución acuosa al 30 % de caprilato de sodio por varios días a 20 °C. Polaroides cruzados, X 65. Las marcas interiores se deben a colores de interferencia **[23]**.



Figura 5.35: Mesofase hexagonal. Bastoncillos de fase hexagonal directa precipitados en el límite sólido - fase

hexagonal en el sistema N,N,N-trimetilaminododecanoimida-agua. Muestra preparada por hidratación periférica del surfactante líquido sobreenfriado a la humedad relativa 20 % a 20 °C. Los bastoncillos se redisuelven y precipitan sucesivamente cuando la iluminación del portaobjetos es cíclicamente incrementada y reducida. Polaroides cruzados, X 150 **[23]**.

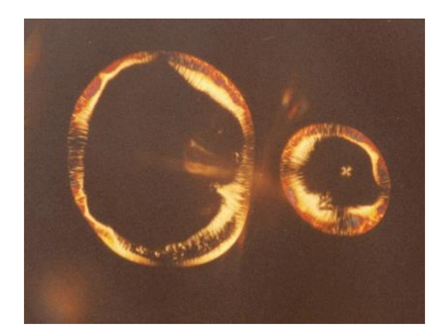


Figura 5.36: Mesofase Hexagonal. Bastoncillos de textura estriada de bromuro de dedecil alil dimetilamonio-agua, y una unidad positiva, polaroides cruzados **[6]**.

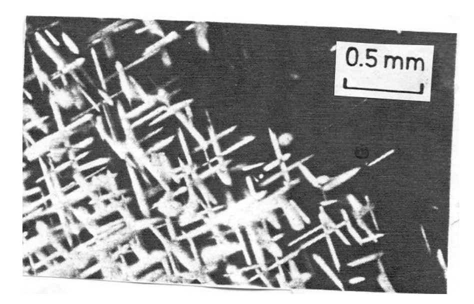


Figura 5.37: Mesofase hexagonal. Muestra de hexaetilén glicol monododecil éter ($C_{12}OE_6$) 62 % en peso en agua, 22 °C, mostrando bastoncillos que crecen de una fase cúbica monocristal bajo lento enfriamiento. Las cuatro direcciones de crecimiento de las agujas se indican con flechas. Polaroides cruzados **[1]**.

La inusual textura de la **Figura 5.37** parece ser de bastoncillos orientados. La fase hexagonal directa H_α crece como un arreglo de delgadas agujas iluminadas paralelas a algunas direcciones específicas en el fondo oscuro de la fase cúbica. Estas agujas aparecen paralelas a cuatro direcciones, que pueden ser analizadas groseramente como la proyección en el plano de la fotografía de las alturas de un tetraedro regular. Cuando se gira la muestra entre los polarizadores, las agujas se oscurecen cuando sus ejes largos son paralelos o perpendiculares a uno de los polarizadores. Esto indica que uno de sus ejes ópticos es paralelo o normal a su eje largo. Puesto que en las mesofases H_α los ejes ópticos son paralelos y normales a los cilindros, se deduce que los cilindros pueden crecer paralelos o normales al eje largo de las agujas. Las agujas poseen tamaños macroscópicos, particularmente a lo largo de su eje mayor, lo que implica una propagación de las relaciones angulares a lo largo de grandes distancias y refuerza la hipótesis de que los bastoncillos son monocristales líquidos que crecen en los límites entre fases. Henriksson *et al.* **[24]** hallaron que un campo magnético afecta la orientación del tetraedro, en el sistema $C_{12}H_{25}(OE)_6$/agua, pero este efecto no pudo ser reproducido por Rançon y Charvolin **[1]**.

El rol de la fase cúbica en este fenómeno de crecimiento es confirmado por el hecho de que no se observan estas agujas cuando a fase hexagonal crece directamente de una fase isotrópica fluida como es el caso de la muestr8 a 50 % w/w de $C_{12}H_{25}(OE)_6$/agua, que muestra una estructura en abanico compuesta (**Figura 5.33**).

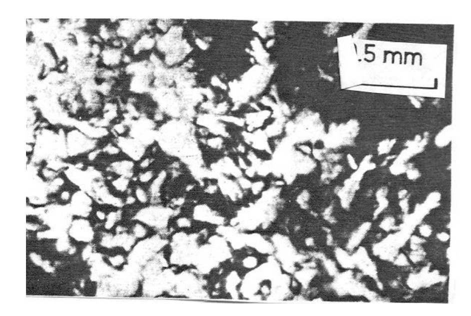


Figura 5.38: Mesofase hexagonal. Muestra de hexaetilén glicol monododecil éter ($C_{12}OE_6$) 50 % en peso en agua, 29 °C, mostrando la fase hexagonal que crece de una fase isotrópica fluida bajo lento enfriamiento. Polaroides cruzados **[1]**.

Textura estriada

La textura estriada de las **Figuras 5.39 y 5.40** es frecuentemente mostrada por la fase hexagonal cuando se la mira entre polaroides cruzados. Pueden aparecer a veces estructuras radialmente estriadas en la misma fase (**Figuras 5.13 y 5.39)**. Unos pocos ejemplos se ven en las **Figuras 5.41 a 5.44**. Las estriaciones corresponden a una alternación en zigzag de las orientaciones, y por consiguiente de las direcciones de extinción, a través de la mesofase. Se discutió esta estructura y se consideró que puede surgir de un proceso en que las unidades estructurales primero yacieron invertidas, luego se hicieron más alargadas y se desarrollaron en zigzag para acomodarse al espacio disponible [27].

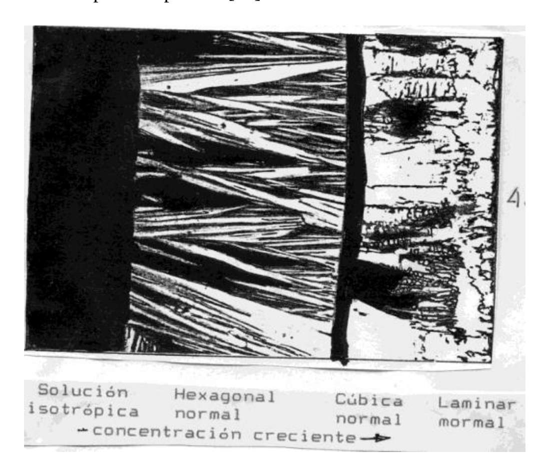


Figura 5.39: Resultado de la evaporación periférica de solución isotrópica en el sistema undecil-3-sulfato de sodio-agua, mostrando fases normales hexagonal, cúbica y laminar. Observar la textura estriada de la mesofase hexagonal. Polaroides cruzados X 65 **[25]**.

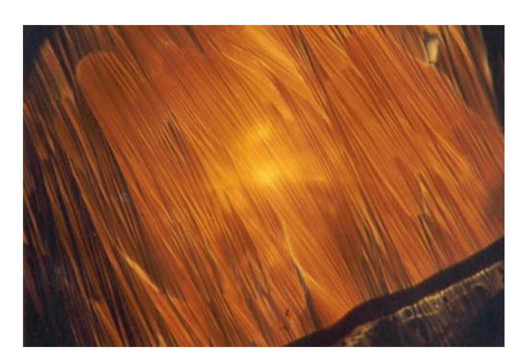


Figura 5.40: Mesofase hexagonal. Estructura estriada típica. Bromuro de dodecil alil dimetilamonio amonio-agua. Polaroides cruzados **[6]**.



Figura 5.41: Mesofase hexagonal. Estructura estriada poco desarrollada, con burbujas incluidas y algunas esferulitas. Sistema Tosilato de hexadecil trimetil amonio-agua. Polaroides cruzados, 30 °C **[6]**.



Figura 5.42: Mesofase hexagonal. Estructura estriada sobre fondo isotrópico o pseudoisotrópico, con pequeñas esferulitas. Sistema Tosilato de hexadecil trimetil amonio-agua. Polaroides cruzados **[6]**.

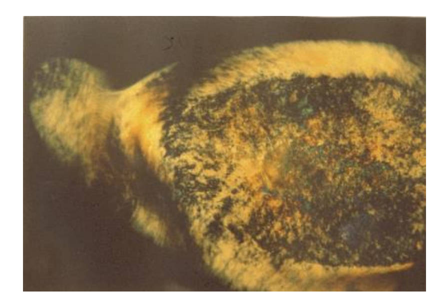


Figura 5.43: Mesofase hexagonal. Cristal sólido con colores de interferencia, y en los bordes formación de mesofase hexagonal con textura no geométrica estriada. Sistema Bromuro de dodecil alil dimetilamonio -agua, 25 °C. Polaroides cruzados **[6]**.

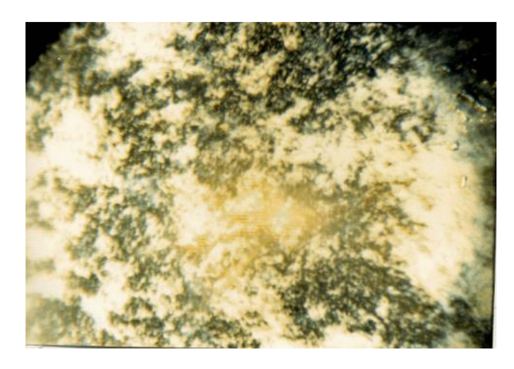


Figura 5.44: Mesofase hexagonal. Mesofase rígida de n-decano fosfonato disódico 59.1 % en peso en agua, temperatura ambiente, mostrando textura no geométrica simple no estriada. Polaroides cruzados X100. [26].

Texturas no geométricas (24).
`

Además de las texturas anteriores, todas las cuales están caracterizadas por un diseño más o menos geométrico, en la fase hexagonal aparece una tipo importante y común de textura que no exhibe una definida geometría, aunque el carácter birrefringente es evidente. Es particularmente importante conocer la existencia de esas texturas a causa del énfasis que se da generalmente a las texturas geométricas en la literatura.

En las **Figuras 5.44 a 5.49** se ilustra la textura de mesofase hexagonal simple, no estriada (2.3.1). Hay manchas bastante nebulosas, surgiendo de una orientación más o menos paralela de unidades submicroscópicas birrefringentes. Exhiben una cruda extinción cuando se rota la platina del microscopio. Una textura idéntica es exhibida entre polaroides cruzados por una pasta de finos cristales alargados submicroscópicos. Esta textura no geométrica particular de la fase hexagonal se cree que es estable solo en ausencia del líquido madre.



Figura 5.45: Mesofase hexagonal. Mesofase muy rígida, incolora, mostrando textura no geométrica simple a la luz polarizada. n- decano fosfonato disódico-agua 60 % en peso, 29 °C, polaroides cruzados, X 100. [26].

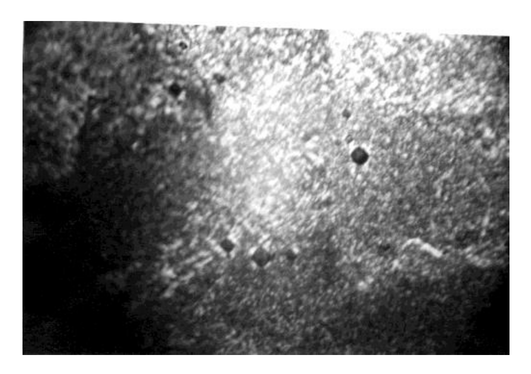


Figura 5.46: Mesofase hexagonal. Líquido gelatinoso mostrando textura no geométrica en emulsión. n-decano fosfonato disódico 30,3 % en peso en agua, 25 °C, polaroides cruzados, X 100. [26].



Figura5.47: Mesofase hexagonal. Pasta blanca muy rígida, mostrando cristales blancos y textura no geométrica simple. n-decano fosfonato disódico 69 % en peso en agua, 27 °C, polaroides cruzados X 100. [26].

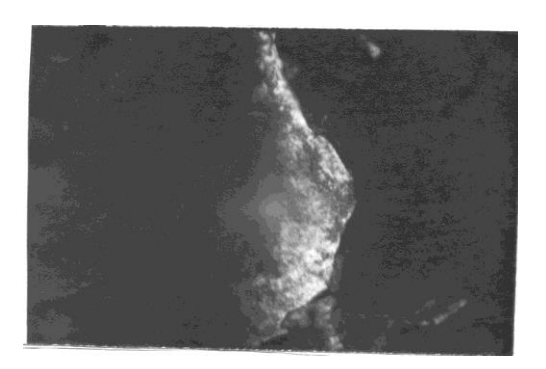


Figura 5.48: Mesofase hexagonal. Gelatina muy rígida mostrando interior pseudoisotrópico y textura no geométrica en los bordes. n-decano fosfonato disódico-agua 49.2 % en peso, 26 °C, polaroides cruzados X 200. [26].

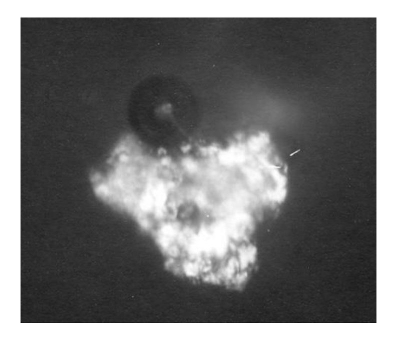


Figura 5.49: Mesofase hexagonal. Líquido isotrópico (solución micelar) con partículas birrefringentes. n-decano fosfonato disódico-agua 30.9 % en peso, 24 °C, polaroides cruzados, X 200. [26].

Otra textura no geométrica, pero estriada (2.3.2) parece tener origen en los dos modos siguientes. Las estriaciones se desarrollan como líneas de deslizamiento en fase hexagonal homogénea y rígida (2.3.2.1). Cuando se deja reposar, no ocurren cambios posteriores de textura. Más comúnmente, las estriaciones representan el desarrollo incipiente de estructuras angulares o en abanico (2.3.2.2)**(figs. 5.50 a 5.52)**. Otras muestras de textura no geométrica estriada se ven en las **Figuras 5.53 a 5.60.**

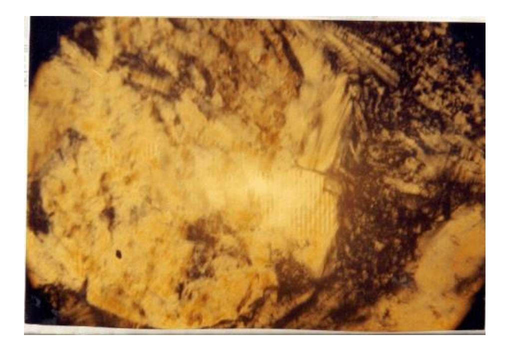


Figura 5.50: Mesofase hexagonal. Textura no geométrica simple no estriada, mostrando algunas estriaciones incipientes. Sistema Tosilato de hexadecil trimetil amonio-agua. Polaroides cruzados **[6]**.



Figura 5.51: Mesofase hexagonal. Textura no geométrica simple no estriada, mostrando algunas estriaciones incipientes, sobre fondo isotrópico o pseudoisotrópico, mas esferulitas con unidades positivas. Sistema Tosilato de hexadecil trimetil amonio-agua. Polaroides cruzados **[6]**.



Figura 5.52: Mesofase hexagonal. Estriaciones en textura incipiente geométrica (2.3.2.2). Polaroides cruzados X 70 **[4]**.

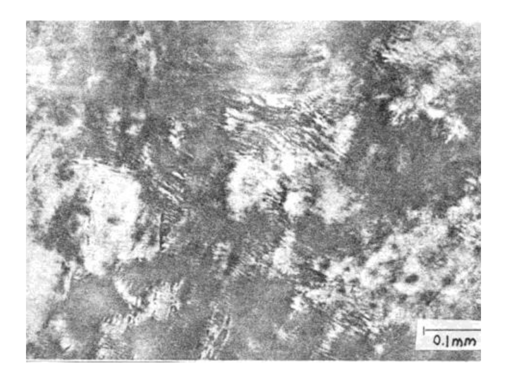


Figura 5.53: Mesofase hexagonal. Textura no geométrica con estriaciones, en muestra gruesa. Emulgente PV-15 40 % en agua, 20 °C, polaroides cruzados **[12]**.

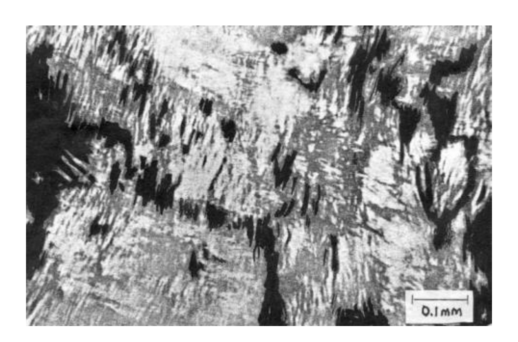


Figura 5.54: Mesofase hexagonal. Textura no geométrica con estriaciones, en muestra delgada, NP-10 50 % en agua, 20 °C, polaroides cruzados **[12]**.



Figura 5.55: Mesofase hexagonal. Textura no geométrica en muestra delgada, Emulgente PV-15 50 % en agua, 28 °C, Polaroides cruzados **[12]**.

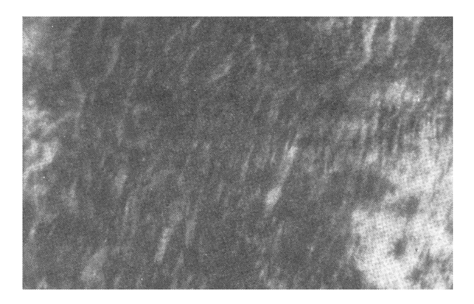


Figura 5.56: Mesofase hexagonal. Textura no geométrica estriada de fenilestearato de litio con 1-fenilheptano a temperatura ambiente, correspondiente a mesofase hexagonal inversa. Polaroides cruzados **[19]**.

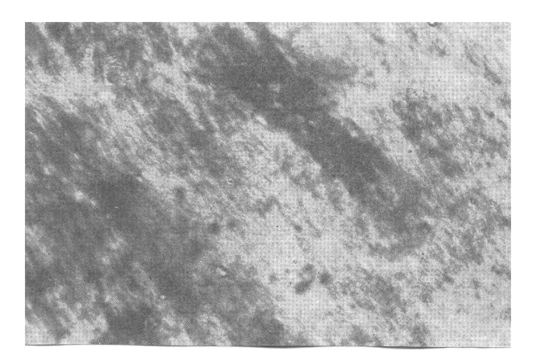


Figura 5.57: Mesofase hexagonal. Mesofase interna 1, biaxial, formada por largas varillas de sección transversal no circular. Es casi indistinguible de la H_α tanto en textura como en viscosidad. En la foto se presenta una textura no geométrica, con algo de decrecimiento en birrefringencia con respecto a la H_α y "líneas" más definidas, aunque esto es subjetivo y no puede ser concluyente. Cloruro de cetiltrimetilamonio-agua, aprox. 74 %, 45 °C, polaroides cruzados, X 200 **[24]**.

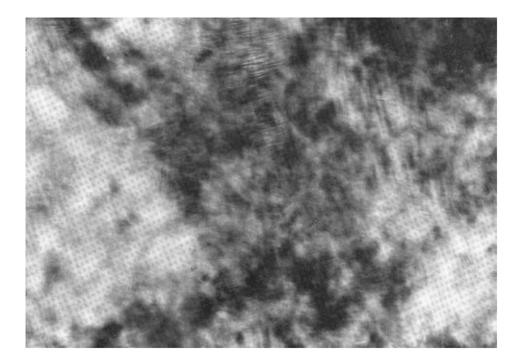
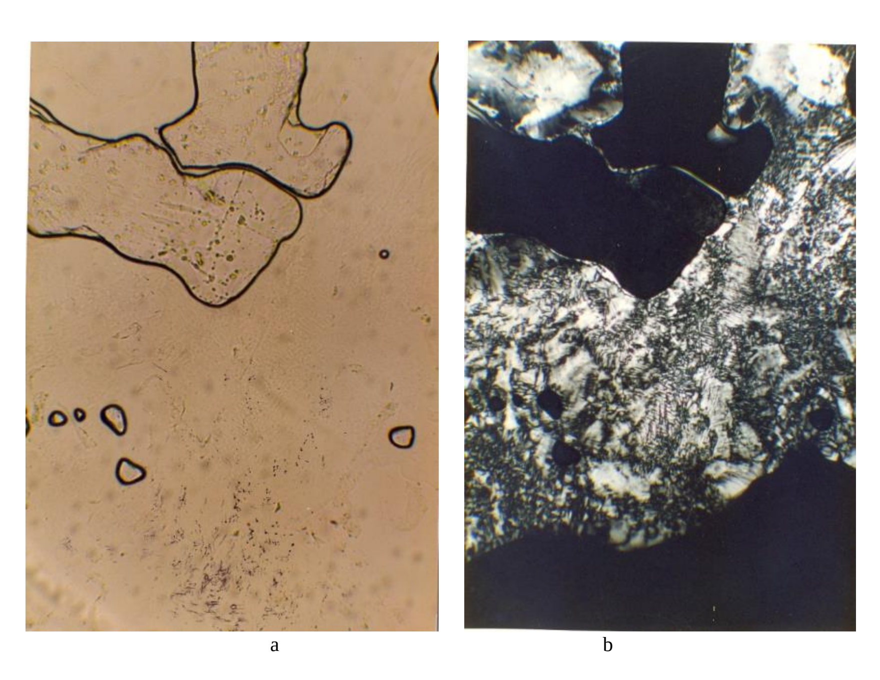


Figura 5.58: Mesofase hexagonal. Textura no geométrica estriada, típica de la fase H_α normal. n-tetradecanoato de cesio-agua 52,9 % en peso, 25 °C, polariodes cruzados, X 100 **[28]**.



Figura 5.59: Mesofase hexagonal. Textura no geométrica estriada en gelatina muy rígida, previa perturbación térmica. n-decanofosfonato disódico-agua, 49.2 %, 42 °C, polaroides cruzados, X 100. [26].



a b

Figura 5.60; Mezcla de hidróxido de dodeciltrimetilamonio-ácido n-dodecano fosfónico 1:1 por dilución periférica con agua, a) sin luz polarizada, b con polaroides cruzados. De arriba abajo; cristales, burbujas, mosaico con estriaciones de mesofase hexagonal, y solución isotrópica. Notar en a) la falta de contraste entre la solución isotrópica y la mesofase, indicando que es mesofase hexagonal [26].

BIBLIOGRAFIA CITADA

1.-Rançon, Y, Charvolin, J., *J. Phys. Chem*., **92**, 2646 (1988).
2.-Gilchrist, C.A., Rogers, J., Steel, G., Vaal, E.G., Winsor R.A., *J. Colloid Interface Sci*., **25**, 409 (1967).
3.-Saupe,A.,*J.Colloid Interface Sci*., 58, 549 (1977).
4.-Rosevear,F.B., *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 31, 628 (1954).
5.-Hartstone,N.H., y Stuart,A., "Crystals and the Polarizing Microscope", Arnold, London (1970).
6.-Soltero-Martínez, F.A., comunicación privada.
7.-Alami, E., Levy, H., Zana, R. Skoulios, A., *Langmuir* **9**, 940 (1993).
8.-La Mesa, C., Coppola, L., Raier, G.A., Terenzi, M., Chidichimo, G., *Langmuir* **8**, 2616 (1992).
9.-Vold, R.D., *J. Phys. Chem*., **43**, 1213 (1939).
10.-McBain, J.W., *Nature*, **115**, 805 (1925)
11.-McBain, J.W., *J. Chem. Ed*., **6**, 2115 (1929).
12.-Heusch, R., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **65**, 186 (1978).
13.-Dörfler, D., Knape, M., *Tenside Surf. Det*. **30(3)**, 196 (1993).
14.-Wingert LM, *Rec. Trav. Chim Pays Bas*, **113**(4), 260 (1994)
15.-Heusch, R., *Tenside* **12(2)**,. 81 (1973).
16.-McGrath, Kéchikeff P, Kléman M. *J Phys II France* 3, 903 (1993)

17.-Montalvo G, Valiente M, Rodenas E, *J Colloid Interface Sci*, 172, 494 (1995)
18.-16.-Suzuki, T., Takei, H., *Nippon Kagaku Kaishi*, **5**, 633 (1968).
19.-17.-Harrison, W.J., McDonald, M.P., Tiddy, G., *J. Phys. Chem.*, **95**, 4136 (1991).
20.-18.-Bragg,W.H.,*Proc. Roy. Inst. G.B*.,28, 57 (1934).
21.-19.-Belmajdoub A, Marchal JF, Casnet D, *New J Chem* 11(5), 415 (1987)
22.-20.-Hyde AJ, Lambridge DM, Lawrence ASC, *Discuss Faraday Soc*, 18, 239 (1957)
23.-21.-Winsor, P.A., *Chem. Rev*. **68**, 1 (1968).
24.--25.-Henriksson, E.S., Blackmore, E.S., Tiddy, G.J.T., Söderman, O., *J. Phys. Chem*., **96**, 3894 (1992).
25.-23.-Gray, G.W. y Winsor,P.A. (Eds.) "Liquid Crystals and Plastic Crystals", Horwood, Chichester (UK)

(1975).
26.- Fotogrsafía de los autores.
27.-22.-Eckert, Th., Fisher, W., *Coll. Polym. Sci.*, **259** 553 (1981).
28.-26.-Wyckoff, R.W.G., *Z. Krist.*, 67, 91 (1928).

-6-
OTRAS MESOFASES

TEXTURA CUBICA O VISCOSA ISOTROPICA (V).

La fase viscoisotrópica puede ser inversa (V_2) o directa (V_1) y es ópticamente clara, altamente viscosa y no birrefringente. Suele aparecer en ciertos sistemas, en forma directa, entre la fase laminar y la hexagonal.

A concentraciones mayores, en sistemas con hexagonal inversa, puede aparecer la viscoisotrópica inversa V_2. Su estructura es cuestión controvertida aún, y la observación microscópica solo indica que es isotrópica. Si una preparación de esta fase entre porta y cubreobjetos es presionada con una varilla de vidrio, se observa una marcada birrefringencia de flujo que rápidamente se relaja al eliminar la fuerza de deslizamiento. Esto sugiere que las unidades que componen la fase no necesariamente son inherentemente isotrópicas, y entonces quizás no sean micelas esféricas. La estructura de rayos X es cúbica centrada en las caras **[1]**, aunque algunos trabajos apoyan una estructura cúbica centrada en el cuerpo **[2, 3]**. Aunque las membranas celulares suelen ser laminares, hay un curioso caso de arqueobacteria cuya membrana es una mesofase cúbica (Figura 6.1)

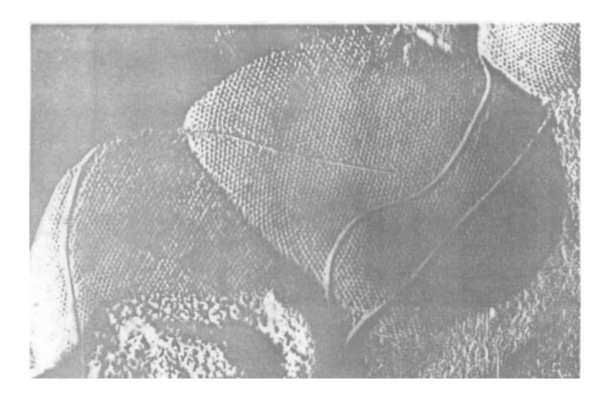


Figura 6.1: Arqueobacteria metanogena mostrando su pared celular con estructura de mesofase cúbica, la cual tiene capacidad catalítica que reemplaza a algunas enzimas.

Esta fase puede separarse de la laminar como partículas con apariencia de poliedros isotrópicos, de aspecto similar a partículas que se desprenden de soluciones de virus de mosaico de tabaco y virus supresores del crecimiento de las plantas de tomate, descritos por Bernal y Fankuchen, y otros **[4]**. Las **Figuras 6.2 a 6.5** muestran algunos de estos poliedros. Cuando cubren todo el campo, éste se ve oscuro.

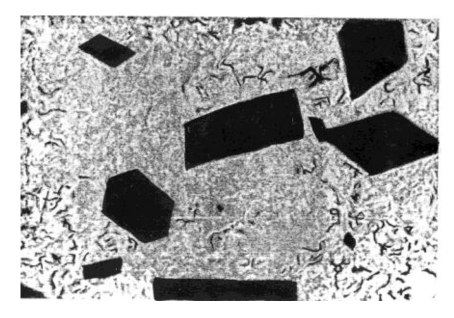


Figura 6.2: Mesofase cúbica. Poliedros de fase cúbica inversa (V_2) separándose de la fase micelar inversa en el sistema de (2-etilhexil) acetato de sodio-agua. Polaroides cruzados X 40 **[5]**.

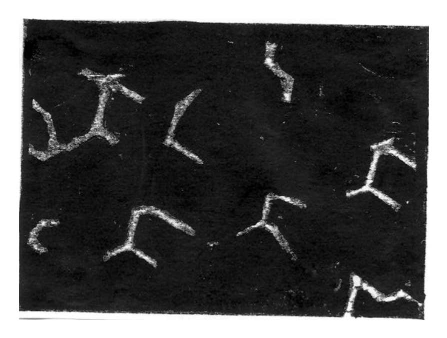


Figura 6.3: Mesofase cúbica. Separación de la mesofase cúbica a partir de la esméctica C al aumentar la temperatura. Acido 4'-n-hexadeciloxi-3'-nitrobifenil-4-carboxílico. Polaroides cruzados X 120 **[5]**.

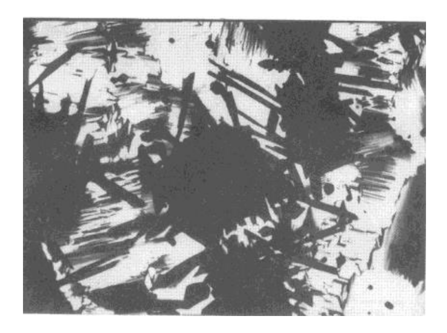


Figura 6.4: Textura de una mesofase cúbica formándose de una hexagonal al calentar, en el sistema óxido de dimetil dodecil fosfina-agua, con 56 % de surfactante, X 60, luz polarizada [6].

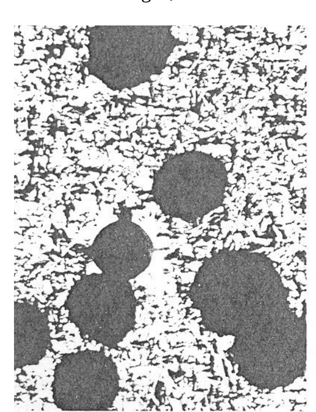




Figura 6.5: Crecimiento de una mesofase cúbica desde una hexagonal, polaroides cruzados X 180 [7].

MESOFASES NEMATICAS

Los cristales líquidos nemáticos son mejor descritos como líquidos anisotrópicos o soluciones anisotrópicas, en particular, en el caso de sistemas anfifílicos, como soluciones micelares anisotrópicas. Son macroscópicamente distintas de los cristales líquidos esmécticos debido al hecho de que el campo definido por el eje óptico, el campo director, asume todos los tipos de deformación con la misma facilidad. Esto prueba la ausencia de periodicidad traslacional en la estructura de equilibrio. Los cristales líquidos esmécticos están

caracterizados por la existencia de una periodicidad en una o dos dimensiones **[8]**.

Las mesofases nemáticas pueden ser orientadas muy rápido en un campo magnético. La estructura es discoidal (agregados en forma de discos). Tales agregados exhiben una muy rápida reorientación en un campo magnético, así como alineación entre las superficies de vidrio, dando en este caso una textura isotrópica y pseudoisotrópica entre polaroides cruzados (**Figura 6.6**). El sistema pseudoisotrópico muestra birrefringencia al inclinar las muestras entre polaroides cruzados en el campo microscópico (**Figura 6.7**).

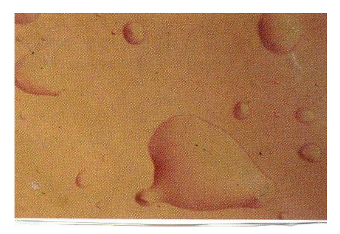


Figura 6.6: Mesofase nemática. Textura isotrópica-pseudoisotrópica característica de la fase nemática mas la pseudoisotrópica. Acido dodecilbencén sulfónico 35 % en agua, 33,3 °C, polaroides cruzados X 160, placa-λ intercalada **[9]**.

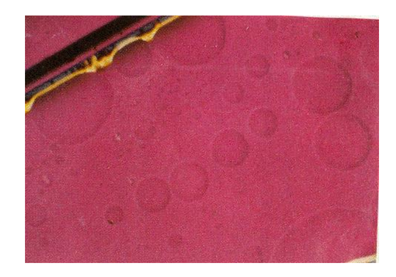
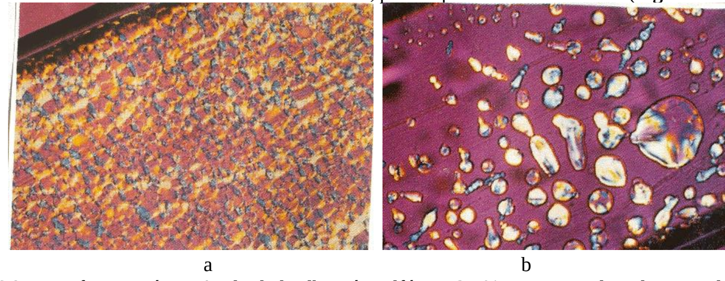


Figura 6.7: mesofase nemática. El sistema pseudoisotrópico puede mostrar birrefringencia al inclinar las muestras entre polaroides cruzados en el campo microscópico. 1'-(6)dodecilbencén sulfonato de sodio-agua, 25 %, 89 °C. Solución isotrópica y nemática con grandes burbujas, a) polaroides cruzados, placa 1 λ intercalada, X 160, b) la misma muestra sin placa 1 λ, mostrando diferente iluminación al inclinar la muestra entre polaroides cruzados **[9]**.

La transformación de una mesofase a la nemática es fácilmente visible, como en la **Figura 6.8 a**, correspondiente a una muestra de ácido dodecilbencén sulfónico/agua, donde la mesofase laminar se transforma en nemática al calentar. Como en otros cambios de fase, pueden producirse bastoncillos (**Figura 6.8 b**).



a b

Figura 6.8: Mesofase nemática. Acido dodecilbencén sulfónico 35 % en agua, polaroides cruzados X 160, placa-1λ intercalada **[10]**. Transición bifásica laminar/nemática. La textura con pequeñas burbujas muestra la transición laminar-nemática, es decir, las fases laminares en la región de concentración entre 15 y 25 % se transforman en nemáticas al calentar. a) a 54,8 °C, la textura muestra la transición de cadenas de esferulitas a burbujas nemáticas. b) Posterior calentamiento a 80,4 °C de las muestras causa la aparición de bastoncillos y grandes gotículas nemáticas en el límite isotrópico/pseudoisotrópico.

Una textura nemática comúnmente observada es la textura de *Schlieren* (**figura 6.9**). Son estructuras bien definidas con aspecto de hilos que pueden moverse y flotar. El término "nemático" se refiere a este aspecto, siendo derivado del griego *νεμα = nema = hilo*. Los hilos tienen propiedades elásticas. Si se somete a una tensión la muestra, se estiran como si fueran realmente un hilo elástico. Estas líneas o hilos son discontinuidades en la estructura que no se conforman a ningún plan geométrico, porque no hay estratificación en el medio.



Figura 6.9: Mesofase nemática. Textura Schlieren mostrando los hilos (νεμα, nema). Metoxibenzabutil anilina. Polaroides cruzados X 28 **[11]**.

En capas más delgadas, la estructura de hilos cambia a la estructura de Schlieren con disclinaciones puntuales (**Figura 6.10**), llamadas "*plages à noyeaux*" o dominios de nucleación por Lehman, Grandjean y Friedel. La apariencia entre polaroides cruzados es caracterizada por una red irregular de pinceladas oscuras que comienzan desde puntos o núcleos en los cuales la dirección de la extinción no está bien definida. Los núcleos son las líneas de Schlieren unidas por los extremos a las superficies de vidrio (es decir, paralelas a la línea de observación). Usualmente se observan puntos con dos ("medio núcleo") o cuatro ("núcleo integral") pinceladas oscuras. Girando el analizador y el polarizador simultáneamente, la dirección de las pinceladas y disclinaciones giran en la misma dirección (disclinaciones positivas) o en dirección opuesta (disclinaciones negativas). A lo largo de un círculo alrededor de una disclinación, entonces, la dirección de extinción cambia continuamente. Giran en aproximadamente 2π en un círculo completo alrededor de una disclinación de cuatro pinceladas y en aproximadamente π alrededor de una con dos pinceladas. La existencia de disclinaciones no perturbadas de dos pinceladas prueba la ausencia de polarización en la estructura molecular nemática, debido a que se alcanza un punto físicamente equivalente al cambiar la dirección del eje óptico en 180°.

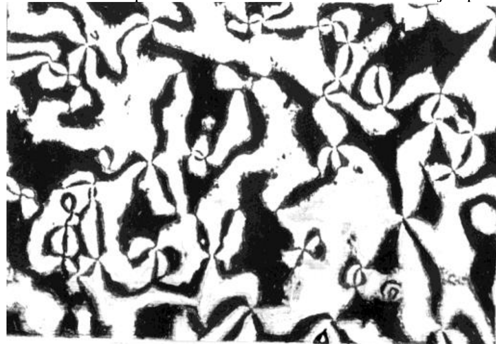


Figura 6.10: Mesofase nemática. Textura de Schlieren sinuosa, con puntos de disclinación, 4-n-caproiloxi-4'-etoxiazoxibenceno, película entre láminas de vidrio a 130 °C, polaroides cruzados, X 200 **[11]**.

Mediante un tratamiento apropiado de alineamiento es posible obtener películas con un alineamiento molecular uniforme. La **figura 6.11** muestra una película que ha sido alineada entre superficies frotadas[19]. El

[19] Creando una carga electrostática en la superficie del vidrio.

eje óptico es paralelo a la dirección de frotamiento. Son visibles líneas filamentosas que corresponden a paredes de inversión. La dirección del eje óptico rota 180° a través de esas paredes **[12]**. Los resultados de tratamientos superficiales son frecuentemente irreproducibles. Con superficies no tratadas, el efecto superficial puede producir una textura irregular que recuerda a un mármol pulido (la textura de mármol).



Figura 6.11: Mesofase nemática. Película alineada paralela de 4-metiloxibencilideno-4'-n-butilanilina entre láminas de vidrio frotadas, espesor aprox. 5 µm, polaroides cruzados perpendicular y paralelo a la dirección de frotamiento, X 60 **[11]**.

Es posible también obtener películas alineadas uniformemente con el eje óptico normal a la superficie, con textura pseudoisotrópica cuando se miran verticalmente, lo que prueba la naturaleza uniaxial de los cristales líquidos nemáticos. Esta alineación perpendicular es fácilmente perturbada con sólo tocar el cubreobjetos. Cuando esto se hace bajo observación con luz polarizada, se produce un brillo como un destello. Si el eje es inclinado de modo que forme un pequeño ángulo con la dirección de observación, se observa una textura granulosa azulada entre polaroides cruzados.

Las únicas restricciones sobre el campo director son las impuestas por condiciones de borde que determinan la textura de equilibrio finalmente adoptada. Hasta donde han sido estudiadas las mesofases nemáticas liotrópicas, tienen una orientación perpendicular a la superficie del vidrio, resultando una textura pseudoisotrópica.

Las estructuras curvadas y lisas parecidas a hebras en la **figura 6.9** representan singularidades lineales (hilos nemáticos) en la masa de nemático. Existen diferentes tipos de singularidades lineales. Líneas más gruesas, algo difusas corresponden a disclinaciones de fuerza 1, las definidas más nítidamente a disclinaciones de fuerza 1/2 **[13-17]**. Las mesofases nemáticas de anfifilo son difíciles de observar debido a su muy baja birrefringencia. Las **Figura 6.7** demuestra que ocurren diferentes tipos de deformación en el campo director y que el campo no está sujeto a restricciones severas. La fase nemática liotrópica estaba, sin embargo, cerca de la transición a una fase esméctica laminar. Esto tiene algunos efectos cuantitativos sobre la textura en la que ocurren deformaciones preferentemente desparramadas.

La mesofase nemática puede presentar texturas semigeométricas, que también son figuras de Schlieren (dominios nucleados) como las mostradas en las **Figuras 6.12 a 6.16**, no geométricas como las de las **Figuras 6.17 a 6.19**, y algunas inusuales como la de la **Figura 6.20 a 6.22**.



Figura 6.12: Mesofase nemática. Textura sinuosa de Schlieren, semigeométrica, en líquido nemático más isotrópico. Notar cruces de extinción distorsionadas en gotículas individuales. Polariodes cruzados X 100 **[18]**.



Figura 6.13: Mesofase nemática. Textura semigeométrica sinuosa en mesofase nemática homogénea. Polaroides cruzados X 100 **[18]**.

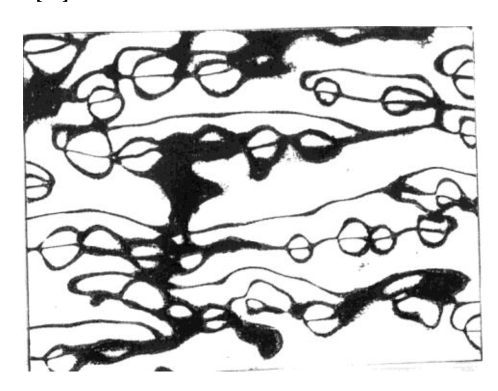


Figura 6.14: Mesofase nemática. Textura semigeométrica. Cadenas de cruces de extinción alternando unidades positivas y negativas. Polaroides cruzados X 100 **[18]**.

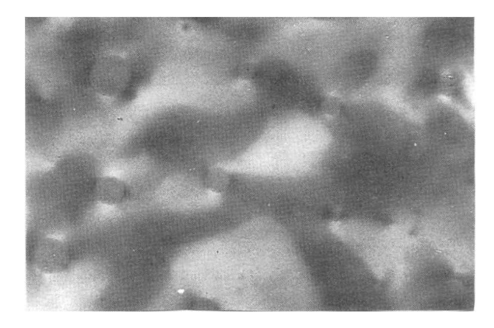


Figura 6.15: Mesofase nemática. Fenilestearato de litio en 1-fenilheptano, mostrando dominios nucleados de Schlieren con gotículas esféricas en una mesofase nemática inversa a 160 °C, con pronunciadamente menor viscosidad que la mesofase hexagonal inversa. Polaroides cruzados **[19, 20]**.



Figura 6.16: Mesofase nemática. Oxido de dodecildimetilamina/n-decano/agua. En este sistema se forman dos tipos de mesofases nemáticas, N_C y N_D. La N_C ocurre antes de la hexagonal en una estrecha zona de concentraciones en el sistema surfactante binario. La N_D ocurre con el sistema ternario, con texturas de Schlieren. Ambas fases nemáticas se pueden alinear en un campo magnético. La fase N_C se alinea con su director paralelo al campo magnético, y la N_D lo hace con su director normal a él. Es una fase de discos. La foto corresponde a la fase N_D a 25 °C, polaroides cruzados X 100 [19].

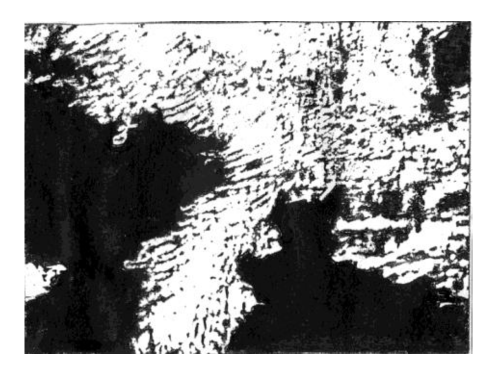


Figura 6.17: Mesofase nemática. Textura no geométrica simple. Polaroides cruzados X 100 **[18]**.

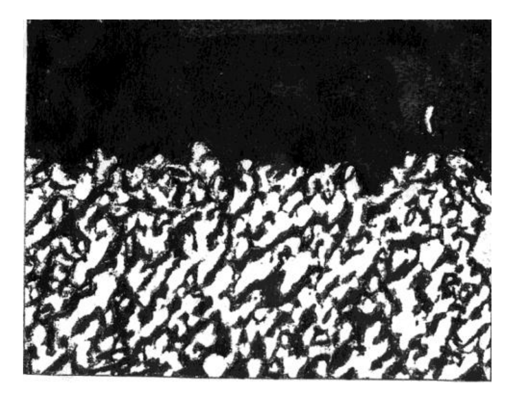
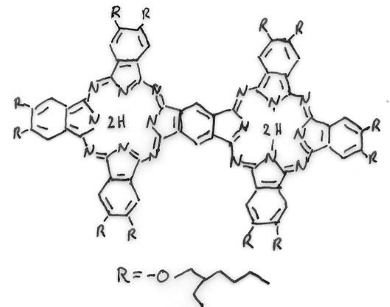


Figura 6.18: Mesofase nemática. Textura no geométrica. Precipitado punteado a partir de un líquido isotrópico. Polaroides cruzados X 100 **[18]**.



Figura 6.19: Mesofase nemática. Bi-ftalocianina sustituida con doce cadenas de (2-etilhexil)óxido:



formando una mesofase fluida birrefringente nemática a temperatura ambiente hasta los 240 °C, en que se transforma en isotrópica. La textura semeja la de cristales de nieve. Polaroides cruzados **[21].**

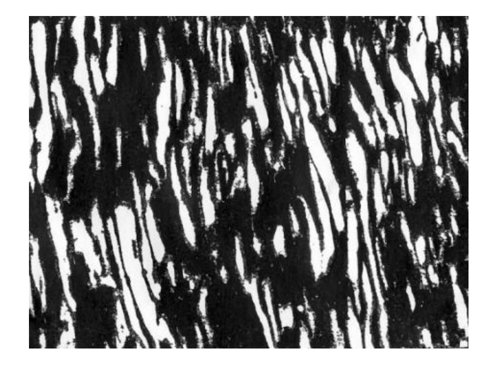


Figura 6.20: Mesofase nemática. Textura no geométrica estriada. Polaroides cruzados X 100 **[18]**.

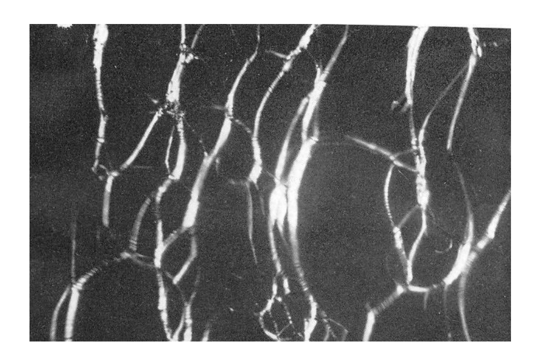


Figura 6.21: mesofase nemática. Emulgente PV-15 60 % en agua, en el punto de fusión óptico. **[22]**.

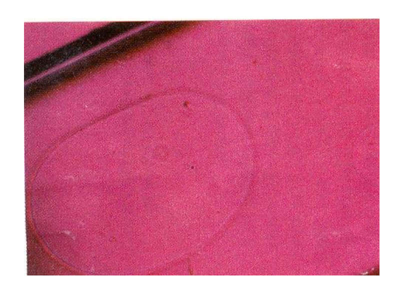


Figura 6.22: Mesofase nemática. Textura de 1'-(6)dodecilbencén sulfonato de sodio-agua, 29 %, 74.5 °C. Solución isotrópica y nemática con una gran burbuja, polaroides cruzados, placa-λ intercalada, X 160 **[22]**.

Otros ejemplos de texturas nemáticas se ven en las Figuras 6.23 a 6.27.

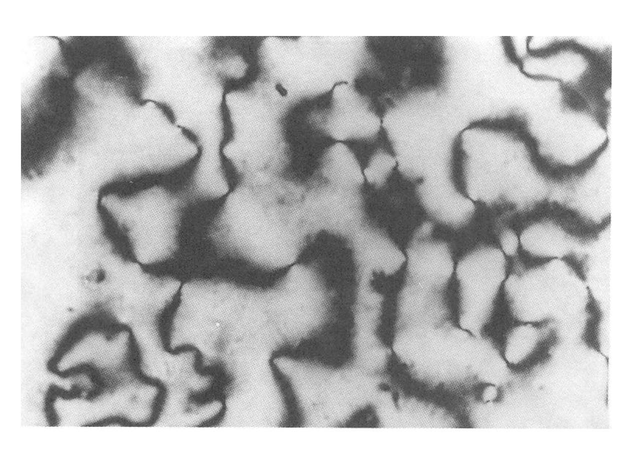
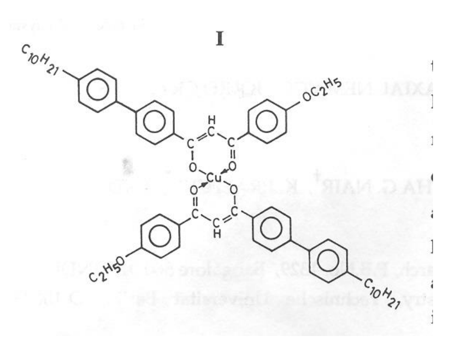


Figura 6.23: Textura de Schlieren exibida por la fase nemática del compuesto



Notar que sólo hay dos pinceladas de disclinación [23].

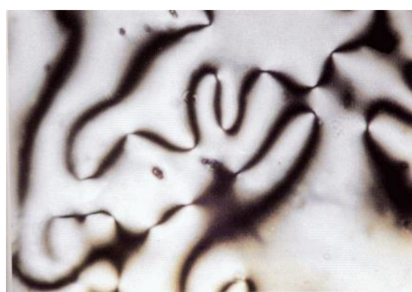


Figura 6.24: Textura de Schlieren exibida por la fase nemática del compuesto

II

RO OR OR RO RO OR

$R=C_6H_{13}$

Notar que sólo hay dos pinceladas de disclinación. [23] .

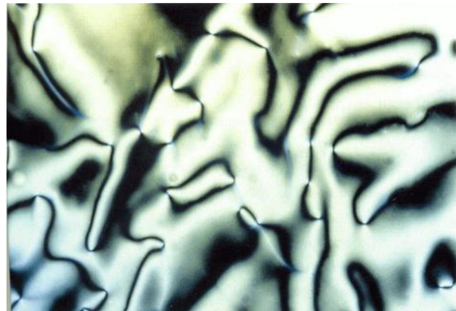


Figura 6.25: Textura de Schlieren exibida por la fase nemática del compuesto

III

RO, OR, RO — N — N — OR, RO, OR

$R=C_{12}H_{25}$

Notar que sólo hay dos pinceladas de disclinación. [23]

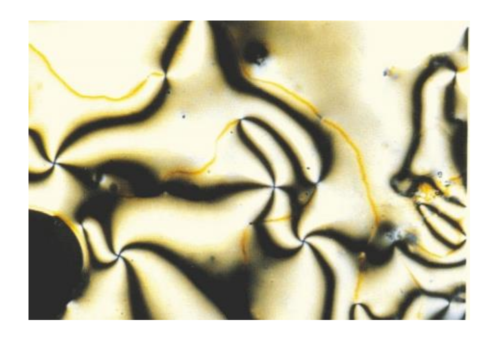


Figura 6.26: Textura de Schlieren mostrada por la fase uniaxial nemática ordinaria de ácido octil benzoico. Notar que hay tanto disclinaciones de dos y de cuatro pinceladas [23]

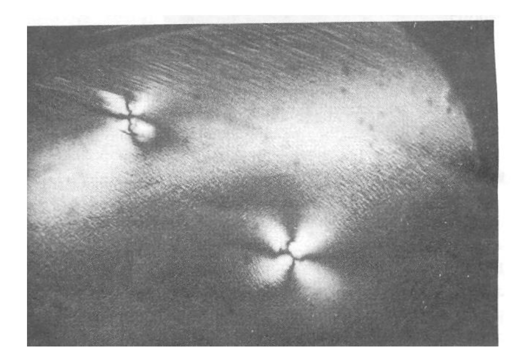


Figura 6.27: Textura de la fase nemática birrefringente fluyendo debajo de 27 ºC del surfactante no iónico;

$(H_3C)_2CH(CH_2)_3CH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2CH_2O(CH_2)_{10}(OCH_2CH_2)_9OH$

en agua, en el borde diluido de la región de mesofase hexagonal directa [24].

MESOFASE "NEAT VISCOSA" O HEXAGONAL COMPLEJA

Esta es una fase intermedia entre la hexagonal y la laminar, posiblemente, un tipo de mesofase formada por varillas en un arreglo hexagonal deformado, o romboidal. Los cilindros tienen sección elíptica de baja excentricidad. Tiene mayor resistencia a fluir que la fase hexagonal común, incluso a lo largo de las varillas. A diferencia de la hexagonal común, su tendencia a alinear las varillas paralelamente a las superficies (por ejemplo, del porta y cubreobjetos) es prácticamente nula. Esto es debido a que por la escasa cantidad de agua

que tiene, las varillas están unidas entre sí por puentes de enlaces de hidrógeno. Las **Figuras 6.28 a 6.30** muestran algunas texturas típicas de esta mesofase, en general, similares a las texturas de la fase hexagonal común.



Figura 6.28: Mesofase hexagonal compleja. Muestra recién apretada bajo cubreobjetos. Jabón potásico de soja, aproximadamente 4 % de agua, temperatura ambiente. Polaroides cruzados X 140 **[18]**.



Figura 6.29: Mesofase hexagonal compleja. Campo de la **figura anterior** luego de 100 minutos. Notar la considerable conversión a textura planar uniaxial. Polaroides cruzados X 140 **[18]**.

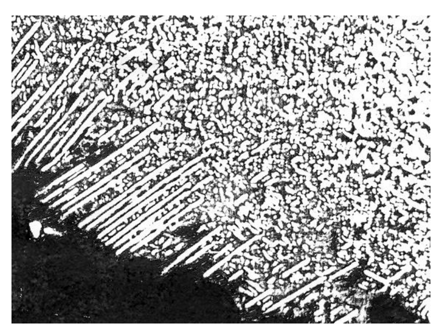


Figura 6.30: Mesofase hexagonal compleja. Textura en mosaico angular obtenida perturbando el área planar. Jabón potásico de soja como en las figuras anteriores. Polaroides cruzados X140 **[18]**.

OTRAS MESOFASES INTERNAS

Enriksson y col. **[25]** identificaron una mesofase que llamaron interna 2 (Int-2), que aparentemente contiene una red tridimensional de menor simetría que la cúbica, con cloruro de hexadeciltrimetilamonio 80 % en peso en agua, a 45 °C, de textura distintiva parecida a la encontrada en fases internas de perfluoroctanoato de litio o hexaoxietilénglicol hexadecil éter. La textura se ve en la **Figura 6.31**.

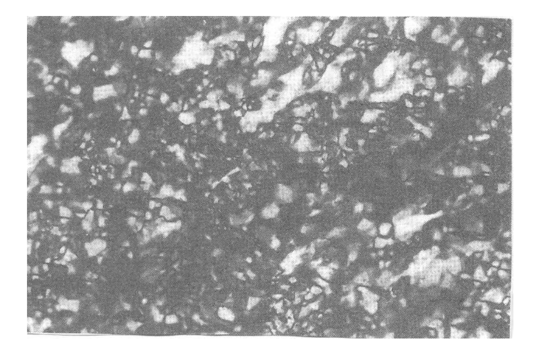


Figura 6.31: Mesofase interna 2. Aparentemente, contiene una red tridimensional de menor simetría que la cúbica, mostrando una textura distintiva. Cloruro de cetiltrimetilamonio-agua, aprox. 80 %, 45 °C. Polaroides cruzados X 200 **[26]**.

Algunos anfifilos con estructuras colestéricas pueden dar texturas del tipo colestérico como las de la figura 6.22.

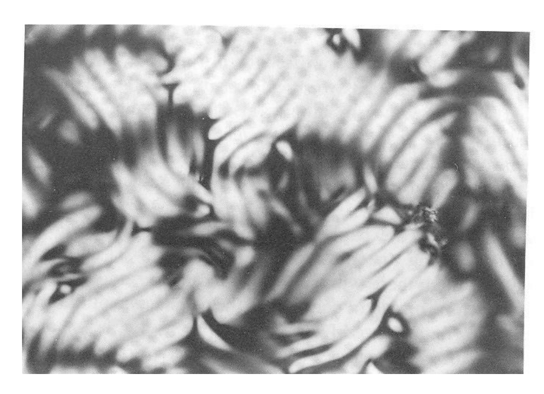


Figura 6.32: Textura colestérica en impresión digital a 35 ºC, mezcla de cloruro de decilamonio, NH_4Cl y carbonato de colesteril 2-etoxietoxietilo en agua pesada 6,30:2,27:0,14:91,26 en moles, obtenida por calentamiento a partir de una mesofase lamelar, polaroides cruzados [27].

FASES QUE APARECEN EN JABONES ANHIDROS A ALTA TEMPERATURA

En lo que concierne a la textura de las distintas fases que aparecen al calentar anfifilos anhidros, la *neat* (laminar lábil, LL) es una fase esméctica, mientras que las otras fases mas complejas **[28]**, pertenecen a estados "esmécticos ordenados" descriptos por Herrmann **[29]**.

El jabón ceroso (*waxy soap*) presenta, en el microscopio de luz polarizada entre nicoles cruzados, una textura levemente iridiscente, algo granulada, predominantemente dorada. La estructura gruesa puede ser vista en las **Figuras 6.33 y 6.34**, correspondientes a palmitato de sodio (en que esta fase es estable entre 135 y 208 °C).

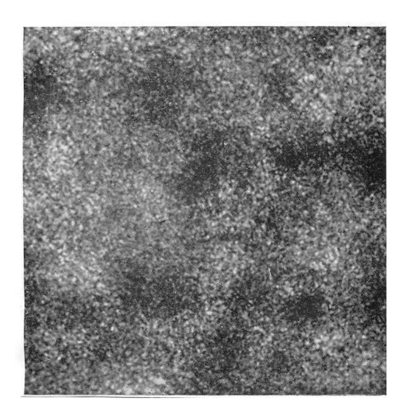


Figura 6.33: Textura granular del jabón ceroso (*waxy soap*) de palmitato de sodio anhidro a 159 °C. Polaroides cruzados **[30]**.

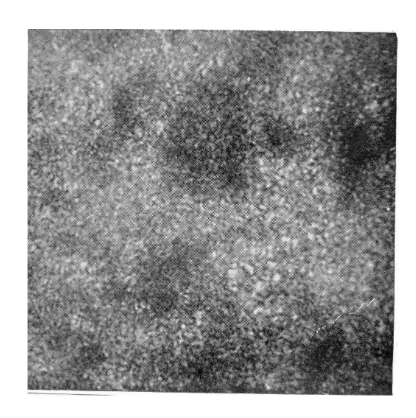


Figura 6.34 Textura granular del jabón ceroso (*waxy soap*) de palmitato de sodio anhidro a 198 °C. Polaroides cruzados **[30]**.

El jabón subceroso (*subwaxy*), estable entre 117 y 135 °C en palmitato de sodio, presenta una textura estrechamente parecida al ceroso y no puede ser distinguida de la de éste por inspección visual directa ni por el microscopio de luz polarizada. (Comparar la **Figura 6.40** con la **6.34**). El jabón sunbnítido (*subneat*), estable en palmitato de sodio entre 208 y 253 °C, es visiblemente diferente del *waxy* del cual se forma, y del jabón nítido (*neat*) en el cual se transforma por fusión; pero la diferencia es de grado más que de tipo. Tiene un color amarillo limón muy pálido, más que blanco, y es más plástico que el *waxy*. La estructura granular visible en el microscopio de luz polarizada es mucho más gruesa, los colores de polarización de los más variados matices son brillantes, las pequeñas rupturas se reparan, y las burbujas tienen limitada movilidad. Una microfotografia de esta fase se muestra en la **Figura 6.35**. Las fases *waxy, superwaxy y subneat* son estructuras de cintas, mientras que la *neat* es laminar. No debe confundirse con el *neat soap* que aparece en jabones hidratados.

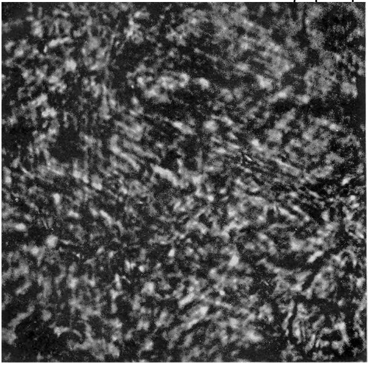


Figura 6.35: Textura gruesa en mosaico del jabón subnítido (*subneat soap*) de palmitato de sodio anhidro a 220 °C. Polaroides cruzados **[30]**.

Las fases de discos son anisótropas, las texturas observadas tienen un aspecto difuso, sin geometría particular (excepto las que son nemáticas). Para miristrato de estroncio, esto ocurre hasta los 220 °C. Por encima de esta temperatura, el campo entre polaroides cruzados se oscurece por aparición de una fase cúbica de discos. La muestra queda isótropa hasta aproximadamente 260 °C, en que aparecen pequeñas zonas birrefringentes que enceguecen totalmente el campo muy rápidamente por aparición de una fase de cintas. Si bien son tipos distintos de las texturas observadas por debajo de 220 °C, tampoco tienen ninguna geometría particular **[31]**. Las fases de discos aparecen en algunos jabones entre las de cintas y la *neat* (laminar lábil LL).

El *neat* es una estructura de laminillas dobles, formadas por dobles capas de cadenas fundidas entre dobles capas de grupos iónicos fundidos. La aparición del *neat* a partir del *subneat* va acompañada de una

perdida de rigidez mecánica y el desarrollo de una característica apariencia de líquido burbujeante turbio. La diferencia mas grande desde el punto de vista microscópico (entre polaroides cruzados) es el desarrollo de estructuras cónicas focales características de cristales líquidos esmécticos. La **Figura 6.36** muestra la apariencia característica de la mesofase laminar lábil. Las **Figuras 6.37 a 6.39** muestran al *neat* en equilibrio con líquido isotrópico y exhiben muchas de las formas ópticas características de los cristales líquidos esmécticos **[32, 33]**. En el palmitato de sodio anhidro, a 292 °C el *neat* se transforma en líquido isótropo. Esta transición es detectada fácilmente en muestras en masa por el desarrollo de un menisco y el movimiento libre de burbujas a través del material fundido. Microscópicamente, es muy notable porque desaparece el brillantemente coloreado neat (LL), dejando un campo completamente oscuro entre polaroides cruzados. Esto corresponde a la fusión completa del jabón anhidro.

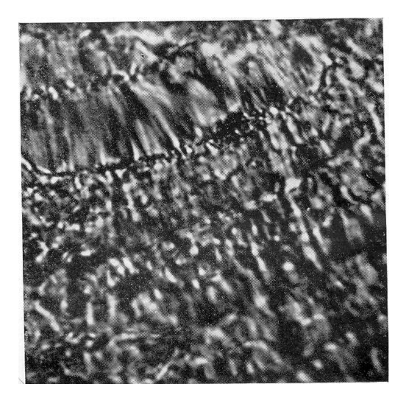


Figura 6.36: Textura gruesa en mosaico del jabón nítido (*neat soap*) o laminar lábil de palmitato de sodio anhidro a 263 °C. Polaroides cruzados **[30]**.

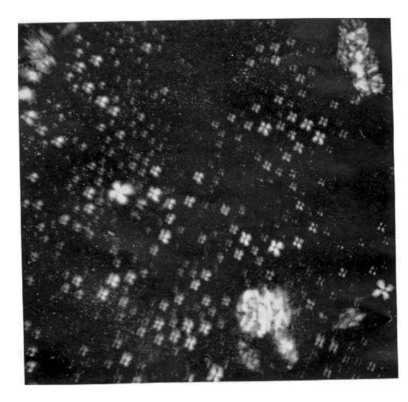


Figura 6.37: Textura del jabón nítido (*neat soap*)
soap) o laminar lábil de palmitato de sodio anhidro a 292 °C, separándose en esferulitas del líquido isotrópico por enfriamiento. Polaroides cruzados **[30]**.

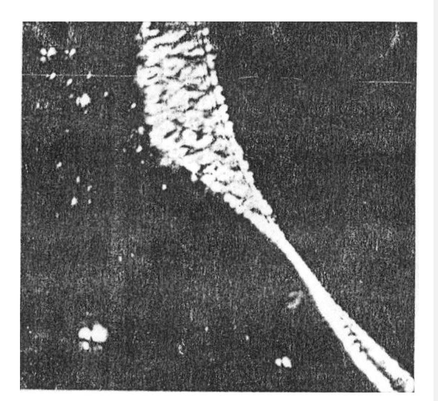


Figura 6.38: Textura del jabón nítido (*neat* o laminar lábil de palmitato de sodio anhidro a 292 °C, separándose en bastoncillos del líquido isotrópico por enfriamiento. Polaroides cruzados **[30]**.

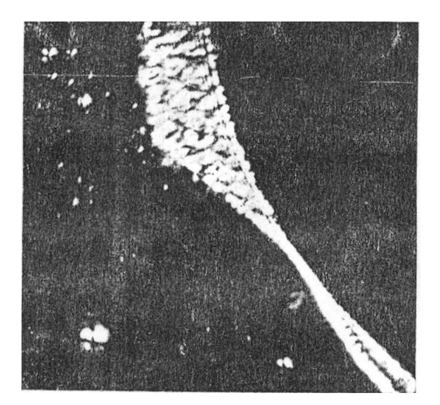


Figura 6.39: Textura del jabón nítido (*neat soap*) o laminar lábil de palmitato de sodio anhidro a 292 °C, separándose en el borde de una burbuja en líquido isotrópico por enfriamiento. Polaroides cruzados **[30]**.

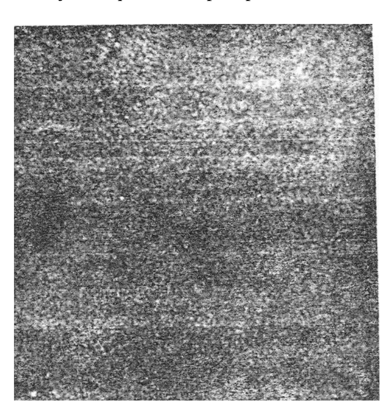


Figura 6.40: Textura granular muy fina del jabón subceroso (*subwaxy soap*) de palmitato de sodio anhidro a 118 °C. Polaroides cruzados **[30]**.

EFECTOS ANORMALES OBSERVADOS EN EL MICROSCOPIO DE LUZ POLARIZADA

En el estudio de mesofases liotrópicas, cuando se usan componentes ópticos con tensiones en el microscopio de luz polarizada, pueden aparecer efectos ópticos extraños. Así, en el estudio de texturas de esferulitas se ha encontrado que dos cuadrantes opuestos de las esferulitas en una preparación polarizadas en gris o blanco del primer orden (como es usual), eran más oscuros que los otros dos, mientras que en esferulitas normales los cuatro cuadrantes deben estar igualmente iluminados. Finalmente, se encontró que esto era debido a tensiones en el objetivo, y que rotándolo en su montura por ligero desenroscamiento, el efecto era invertido, esto es, los cuadrantes oscuros se hacían claros y viceversa. El defecto en el objetivo actuó como un débil compensador en el sistema óptico, siendo el efecto notable particularmente debido a los colores de polarización de bajo orden mostrados por las esferulitas. Probablemente, con sistemas de retardación relativa alta hubiera escapado a la detección.

IDENTIFICACION MICROSCOPICA DE LAS FASES LAMINAR Y HEXAGONAL

Por lo general, la distinción entre fase hexagonal y laminar por medio del microscopio de luz polarizada es simplemente un trabajo de distinguir las más comunes texturas ya descritas.

Sin embargo, hay ocasiones donde las dos fases no pueden ser distinguidas sin prestar atención a detalles de textura, las texturas distintivas y las interconversiones de texturas. Todo eso es resumido en la **Tabla 6-I**.

Con respecto a la identificación, un hecho útil es que las texturas en las cuales se parecen más las dos fases están usualmente asociadas con condiciones bastante diferentes. Consecuentemente, en una mezcla de ambas mesofases, un tipo de muestra donde el método microscópico es particularmente necesario, la mesofase laminar y la hexagonal deberán presentar diferentes aspectos y deberán ser fácilmente distinguibles. Bajo esas condiciones, además, puesto que las fases están una al lado de la otra, se pueden también hacer comparaciones de la birrefringencia. Esta es usada como un ensayo preliminar. Debe notarse sin embargo que los colores de interferencia dependen parcialmente del espesor de la muestra, que varía de una a otra muestra y frecuentemente de un lado a otro de la misma muestra. Cuando las dos fases están en la misma muestra, deberá confiarse entonces en la diferencia de birrefringencia.

Tabla 6-I

Criterios microscópicos selectos para el reconocimiento de fases hexagonal y laminar.

A - Fase Laminar

I.- Areas planares, isotrópicas, comunes, especialmente 1.1.2 y 1.1.3.1; se forman espontáneamente o con cuidadosa manipulación del cubreobjetos (contrastar con B-III en fase hexagonal).
II.-Cruces de extinción (1.2.1.2) o en combinaciones complejas (1.2.2.1) de signo óptico negativo y más anchas en el centro: al rotar la platina, las cruces pasan por aspecto de ruedas de pinchos. En fase hexagonal, sólo hay cruces positivas, y no hay ruedas de pinchos.
III.-Textura en mosaico (1.2.2.1) formados par áreas planares producidas por perturbaciones mecánicas o térmicas. Usualmente granuladas bastante fino, pero raramente lo suficiente para evitar la caracterización por presencia de cruces negativas de extinción o ruedas de pinchos.
IV.-Aún luego de perturbación mecánica, no aparece textura menos geométrica que la de mosaico fino (contrastar con B-IV en fase hexagonal).
V.-Las texturas más gruesas o mejor desarrolladas no se forman ordinariamente por digestión (contrastar con B-V en la fase hexagonal)
VI.-Mayor birrefringencia que la fase hexagonal.

B - Fase Hexagonal

I.-Texturas en abanico (2.2.2.2) o angular (2.2.2.3) con cruces de extinción de signo óptico positivo solamente; los brazos de extinción permanecen paralelos a si mismos al rotar la platina. No hay ruedas de pinchos.
II.-Textura no geométrica (2.3). Birrefringente pero granuladas extremadamente fino, sin patrón geométrico. Pueden ser algo estriados (2.3.2). Pueden persistir indefinidamente (2.3.2.1) o desarrollarse (2.3.2.2) en texturas geométricas al entibiar o dejar en reposo. (La fase laminar es siempre o planar o geométrica, ver A-IV).
III.-No forma áreas planares por digestión o cuidadosa manipulación (contrastar con A-I en laminar).
IV.-Con suficiente perturbación mecánica, pueden ser rotas las texturas geométricas y transformadas en texturas completamente no geométricas (contrastar con A-IV en laminar).
V.-Las texturas geométricas se desarrollan, si lo hacen, por digestión de áreas no geométricas (contrastar con A-V en laminar) o por formación de fase hexagonal por precipitación de la fase isotrópica.
VI.-La birrefringencia es menor que en la laminar.

Otra propiedad de valor ocasional es el contraste entre la fase laminar y la hexagonal y sus alrededores. Esta propiedad, dependiente de los índices de refracción relativos de las fases que forman la interfase, está entonces relacionada con la birrefringencia. Sin el analizador colocado, la diferencia en índice de refracción entre la fase laminar, aún en gotas planas, y una fase separada isotrópica, comúnmente conduce a un buen contraste en la interfase. Por el contrario, porciones de fase hexagonal en una matriz de líquido isotrópico son con frecuencia prácticamente invisibles sin polaroides cruzados, puesto que aún las fases hexagonales de mayor índice de refracción lo tienen poco diferentes del del líquido madre (**Figuras 6.41 y 6.42**). Aún cuando vetas oleosas u otras estructuras de fase laminar estén embebidas en una matriz isotrópica de la misma fase, hay un muy buen contraste de los límites, especialmente si la platina es girada a la posición donde operan los índices de refracción de la fase hexagonal.



Figura 6.41: Secuencia de fases laminar (L), cúbica inversa (V_2) y hexagonal inversa (H_2), producidas por evaporación periférica de la fase laminar del sistema Aerosol OT-agua. Polaroides cruzados X 100 **[10]**.

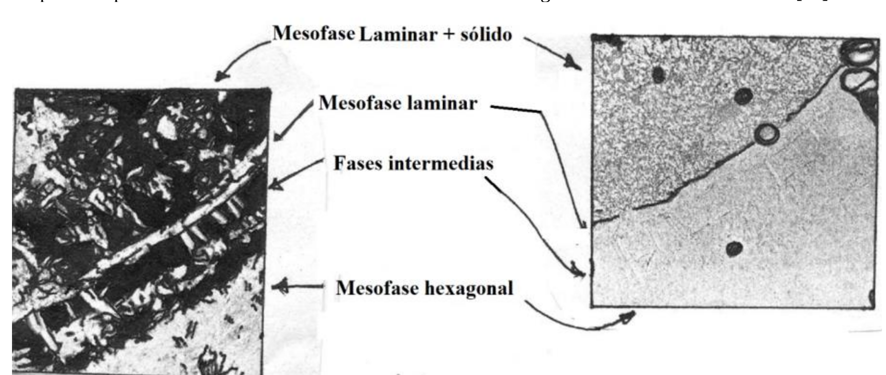


Figura 6.42: Microfotografías de fases formadas por penetración de agua en polvo cristalino de dodecil sulfato de sodio a 325 K. a) con luz común, b) polaroides cruzados (X100). Las regiones bordeadas con gruesas líneas oscuras sin burbujas. Notar la gran diferencia de índice de refracción entre las mesofases hexagonal e intermedias por un lado, y la laminar por el otro, en a) **[28]**.

BIBLIOGRAFIA CITADA

1.-Luzzatti,V., Tardieu,A., Gulik-Krzywicki,T., Rivas,E. y Reiss-Husson,F., *Nature*, 220, 485 (1968).
2.-Luzzatti, V., Tardieu, A., Gulik-Krzywicki, T., Rivas, E., Reiss-Husson, F., *Nature*, **220**, 485 (1968),
3.-Liquid Crystals and Plastic Crystals, vol. 1, cap. 5, Gray, G.W. y Winsor, R.A., Eds., Ellis Harwood, Ltd., Chichester (1974).
4.-Bernal, J.D. y Fankuchen,J., *J. Gen. Physiol.*, 25, 111, 120, 147 (1941).
5.-Hartstone,N.H., y Stuart,A., "Crystals and the Polarizing Microscope", Arnold, London (1970).
6.-Nol LO, Bergenståhl B, Claesson PM, *Langmuir* 9, 2926 (1998)
7.-Finkelmann H, Lühmann B, Rehage G, *Colloid Polym Sci*, 260, 56 (1982)

8.-Doscher,T.M. y Vold, R.d., *J. Colloid Sci.*,1, 299 (1946).
9.-Tezak, D., Hertel, G., Hoffmann, H., *Liquid Cryst*. **10(1)**, 15 (1991).
10.-Winsor, P.A., *Chem. Rev*. **68**, 1 (1968).
11.-Gray,G.W. y Winsor,P.A. (Eds.) "Liquid Crystals and Plastic Crystals", Horwood, Chichester (UK) (1975).
12.-Nehring, J., Saupe, A., *J. Chem. Soc. Faraday II*, **68**, 1 (1972).
13.-van de Pas, J., "A Study of the Physical Properties of Lamellar Liquid Crystaline Dispersions", Ruckuniversiteit Groningen (1993).
14.-Larson, K. *Zeitschr. Phys. Chem.* **56**, 173 (1967).
15.-Benton, W.J., Raney, K.H., Miller, C.A., *J. Colloid Interface Sci*., **42**, 363 (1986).

16.-Winsor, P.A., en "Liquid Crystals and Plastic Crystals", vol. 1, Gray, G.W. and Winsor, P.A., Eds. Ellis Harwood, Chichester (1974), p. 223.
17.-Yamaguchi, M., Yoshida, K., Tanaka, M., Fukushima, S., *J. Electron Microsc*. **31**, 249 (1982).
18.-Rosevear,F.B., *Res. & Develop. Dep. Rep.*, Dec. 4 (1978).
19.-Harrison, W.J., McDonald, M.P., Tiddy, G., *J. Phys. Chem*., **95**, 4136 (1991). –
20.-Henriksson, U., Klason, T., *J. Phys. Chem.* **87**, 3802 (1983).
21.-Delievre, D., Bosio, L., Simon, J. , André, J-J, Bensebaa, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4475 (1992).
22.-Heusch, R., *Tenside* **12(2)**,. 81 (1973).
23.-Chandrasekhar S, Nair GG, Praefcke K, Singer D, *Mol Cryst Liq Cryst* 288, 7(1995)

24.-Burgoyne J, Holmes MC, Tiddy GJ, *J Phys Chem* 99, 6054 (1995)
25.-Gilchrist, C.A., Rogers, J., Steel, G., Vaal, E.G., Winsor R.A., *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 409 (1967).
26.-Henriksson, E.S., Blackmore, E.S., Tiddy, G.J.T., Söderman, O., *J. Phys. Chem.*, **96**, 3894 (1992).
27.-Acimis M, Dorr E, Kuball HG, *Liquid Cryst* 17(2), 299 (1994)

28.-Leigh, I.D., McDonald, M.P., Wood, R.M., Tiddy, G.J.T., Trevethan, M.A., *J.C.S. Faraday Trans I*, **77**, 2867 (1981).
29.-Herrmann, H., *Z. Kristallogr.* **92**, 49 (1935).
30.-Vold, R.D. y Vold, M.J., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 208 (1939).
31.-Spegt, P.R., Skoulios, A., *Acta Cryst*., **21**, 892 (1966).
32.-Skoulios, A., Luzzatti, V., *Acta Cryst*., **14**, 278 (1961).
33.-Lawrence, A.S.C., *J. Roy. Microscop. Soc*., **58**, 30 (1938).

-7-

MUESTRAS MULTIFASICAS

Dilución periférica

Una buena situación para ver varias fases en la misma preparación es el método de dilución periférica, también denominado método de penetración de Lawrence. Consiste en colocar unos pocos cristales entre porta y cubreobjetos y adicionar el solvente rodeando a los cristales. Por capilaridad el solvente entra y difunde lentamente produciendo un gradiente de concentración del anfifilo hacia el centro de la muestra. Las mesofases se manifiestan como una serie de anillos que exhiben texturas ópticas características que se pueden usar para la identificación **[1,2]**. Lawrence define también la temperatura de penetración, T_{pen}, como la mínima temperatura para la formación de una mesofase particular **[3]**. Las **Figuras 7.1 a 7.18** muestran fotografías de dilución periférica.

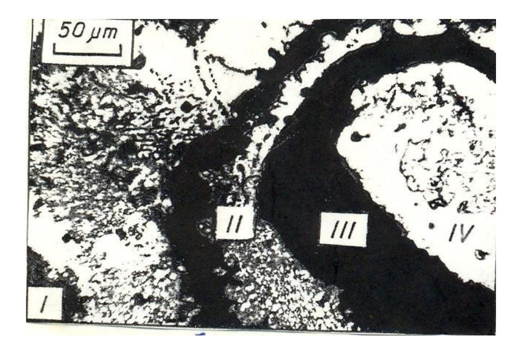


Figura 7.1: Método de penetración de Lawrence en bis(2-etilhexil) fosfato de sodio. I: zona isotrópica, fase acuosa pobre en surfactante, II: mesofase laminar, III: mesofase cúbica, IV: mesofase hexagonal inversa Polaroides cruzados **[4]**.



Figura 7.2: Penetración periférica de agua en ricinoleato de sodio (12-hidroxi-cis-9-octadecenoato de sodio) S: sólido, Lα: mesofase laminar, L1 y L'1 soluciones micelares, H1: mesofase hexagonal. Polaroides cruzados X 100 **[5]**.



Figura 7.3: Penetración de behenato de potasio por etilén glicol. A la derecha y arriba de la imagen aparece como una zona negra la solución isotrópica. A medida que crece la concentración del surfactante (hacia la esquina inferior izquierda de la foto) aparece una banda delgada de textura fina en mosaico de mesofase laminar y luego una región de textura hexagonal con subunidades anguladas y no geométricas. Entre ambas mesofases hay una banda oscura de mesofase cúbica. Finalmente, aparece el borde de un cristal. Polaroides cruzados, X100, 403 K **[6]**.



Figura 7.4: Penetración de etilén glicol en estearato de potasio. Las texturas muestran el polimorfismo solución isotrópica (extremo inferior izquierdo) ↔ mesofase hexagonal (izquierda) ↔ mesofase isotrópica (centro) ↔ mesofase laminar (derecha). Polaroides cruzados, X 100, 423 K **[6]**.



Figura 7.5: Penetración de etilénglicol en estearato de potasio. Las texturas muestran el polimorfismo mesofase hexagonal ↔ mesofase isotrópica probablemente cúbica. Polaroides cruzados, X 100, 423 K **[6]**.

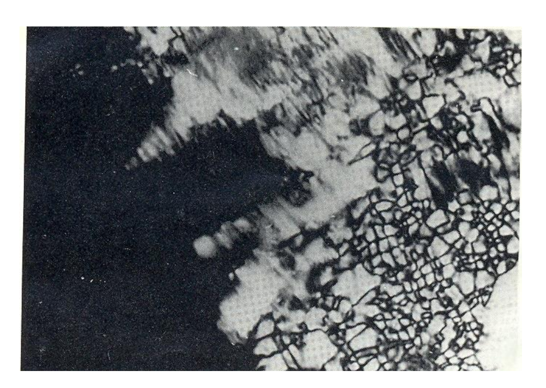
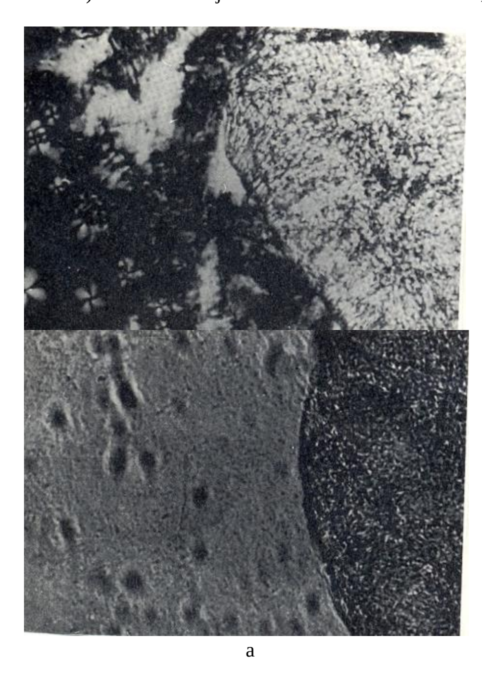


Figura 7.6: penetración de etilén glicol en palmitato de potasio. Al crecer la concentración del surfactante (de izquierda a derecha) se observa la secuencia de texturas solución isotrópica ↔ mesofase laminar con textura en mosaico (en otras muestras se ven texturas multicoloreadas con esferulitas aisladas y formas esmécticas en abanico) ↔ cristales de jabón sólido. Polaroides cruzados, X 100, 483 K **[6]**.



a b

Figura 7.7: Ensayo de penetración de laurato de potasio con etilén glicol a 423 K, mostrando para concentraciones crecientes de surfactante (de izquierda a derecha) la secuencia a) solución isotrópica ↔ mesofase laminar (mosaico y esferulitas con unidades positivas) ↔ cristales de jabón sólido (Polaroides cruzados X 100) b) la misma preparación con luz no polarizada, reconociéndose la solución isotrópica y la mesofase laminar, que parece ser sin textura (pero se distinguen por su diferente índice de refracción) y el surfactante sólido con textura típica de geles **[6]**.

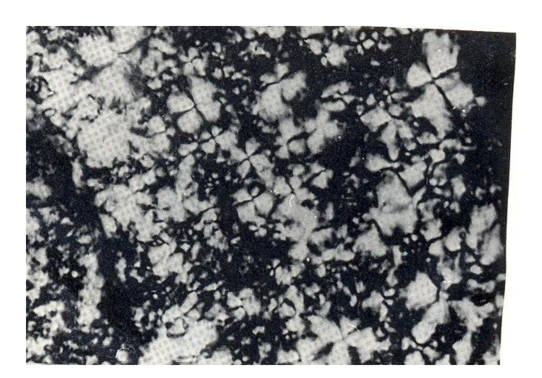


Figura 7.8: ensayo de penetración del miristrato de potasio con etilén glicol a 403 K. A concentración creciente de surfactante (del extremo superior derecho hacia el inferior izquierdo) se nota la secuencia solución isotrópica ↔ mesofase laminar con texturas en mosaico y esferulitas ↔ cristales. Polaroides cruzados X 100 **[6]**.

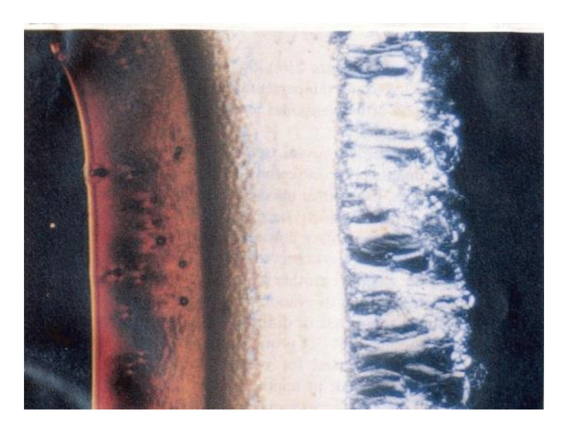


Figura 7.9: Ensayo de penetración de agua en bromuro de N,N'-bis(5-(4'-ciano-4-bifeniloxi)pentil)-(N,N,N',N') tetrametil hexano diamonio:

$$NC-C_6H_4-C_6H_4-O-(CH_2)_5-\overset{+}{N}(CH_3)_2-(CH_2)_6-\overset{+}{N}(CH_3)_2-(CH_2)_5-O-C_6H_4-C_6H_4-CN$$

a 23 °C. De derecha a izquierda: solución micelar L_1, mesofase laminar de baja viscosidad L_α (figuras de mielina), mesofase laminar de alta concentración L'_α, sólido S. La región isotrópica a la izquierda es un material cúbico o vítreo que forma cristales en contacto con agua. Polaroides cruzados X 85 **[7]**.

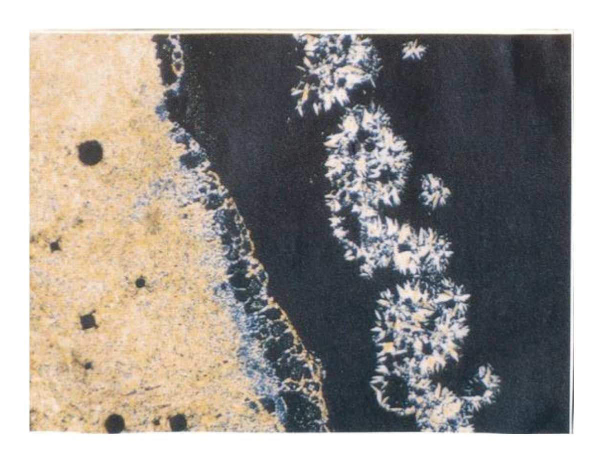


Figura 7.10: ensayo de penetración de agua en bromuro de N,N'-bis(5-(4'-ciano-4-bifeniloxi)pentil)-(N,N,N',N')tetrametil hexano diamonio a aproximadamente 55 °C por enfriamiento. De derecha a izquierda: solución micelar L_1, mesofase laminar de baja viscosidad L_α, que al enfriar reaparece en forma de bastoncillos, solución micelar reentrante L'_α, mesofase laminar de alta concentración L'_α. Polaroides cruzados X 85 **[7]**.

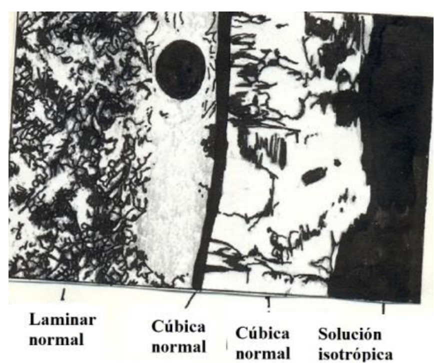


Figura 7.11: Sucesión de fases cuando la fase hexagonal de undecano-3-sulfato de sodio/agua es rodeada de agua. Polaroides cruzados X100 **[9]**.

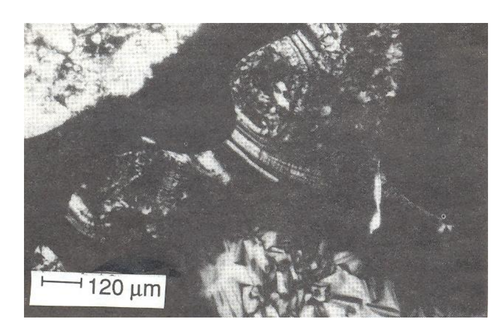


Figura 7.12: Penetración de N-metil formamida, en polvo de bromuro de cetil piridinio. Concentración creciente de surfactante del centro inferior al extremo superior izquierdo, mostrando la secuencia mesofase hexagonal H_α (textura en abanico compuesto) $\leftrightarrow$ mesofase isotrópica Q_α $\leftrightarrow$ mesofase laminar (con vetas oleosas y esferulitas) L_α $\leftrightarrow$ mesofase cúbica inversa $\leftrightarrow$ cristales. Polaroides cruzados **[9]**.



Figura 7.13: penetración de agua a 358 K sobre 5-[4-(5-n-heptilpiridina-2-il)-feniloxi]-pentano-1,2-diol:

$HO-CH_2-CH(OH)-(CH_2)_3-O-C_6H_4-C_4H_2N_2-C_7H_{15}$

De izquierda a derecha: cristales, fase nemática, banda isotrópica, mesofase esméctica A+ con textura en abanico con grandes áreas pseudoisotrópicas. Polaroides cruzados **[10]**.

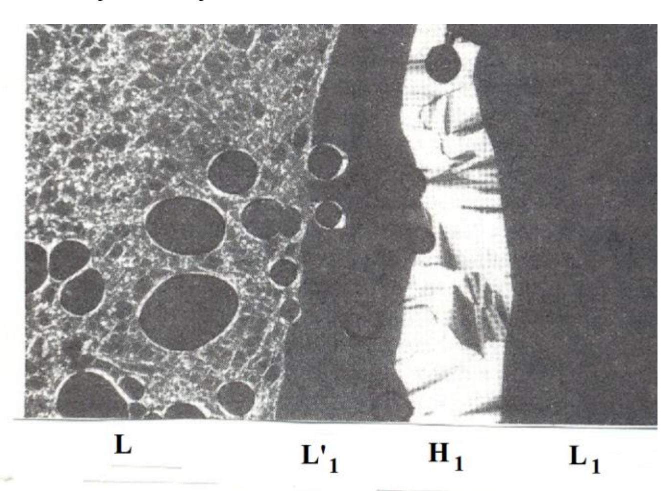


Figura 7.14: Penetración de agua desde la derecha en una muestra de (2-etilhexil)oxipropionato de sodio, a 20 °C. De derecha a izquierda: solución micelar (L_1), mesofase hexagonal normal mostrando textura angular (H_1), fase isotrópica no cúbica (L'_1) y mesofase laminar (L). Polaroides cruzados, X 100 **[11]**.

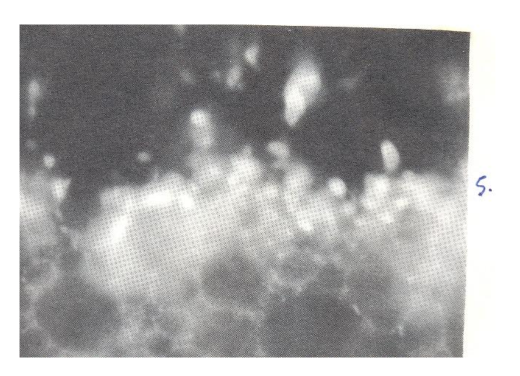


Figura 7.15: Poliafron (emulsión de alta relación de fase interna) de dodecano en agua, opaca y viscosa, expuesta a n-hexanol (arriba), por dilución periférica. Dentro de un minuto de puestos en contacto, son eyectadas gotículas de agua (puntos fluorescentes), que desaparecen gradualmente cuando se forma una microemulsión isotrópica de agua en aceite. **[12]**.

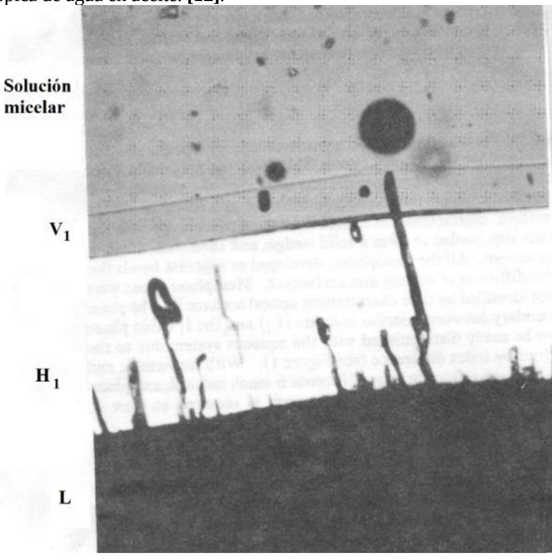


Figura 7.16: penetración de agua en cloruro de tetradecil piridinio, mostrando las mesofases laminar L, cúbica V_1 y hexagonal H_1. Concentración creciente de arriba hacia abajo. Notar la discontinuidad de índice de refracción entre las fases cúbica y laminar, y las burbujas de aire no esféricas en las fases cúbica y hexagonal, indicando su alta viscosidad. La discontinuidad de índice de refracción entre la solución micelar y la cúbica permite diferenciarlas en un sistema acuoso. Esta diferencia no es tan grande en glicerol o formamida, por lo que para detectarla en estos sistemas es necesario utilizar un contraste de fase. Polaroides parcialmente cruzados, X 100 **[3]**.



Figura 7.17: Sistema trifásico. Efecto de un anfifilo (sorbitol polioxietilénico) en agua sobre el borde de un cristal de colesterol (centro) convirtiéndolo de sólido a cristal líquido (esferulitas cruciformes en el borde). Polaroides cruzados X 100 **[13]**.

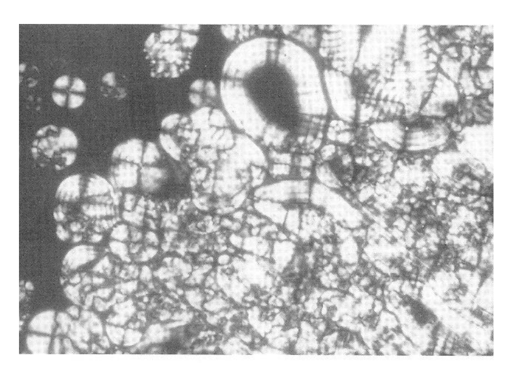


Figura 7.18: Bromuro de alil dodecil dimetilamonio por dilución periférica con agua desde la izquierda, a 30 ºC, polaroides cruzados, X 240 mostrando solución micelar, mesofase lamelar y cristales [14].

Evaporación periférica

Un proceso inverso al de dilución periférica es el de evaporación periférica: Una muestra diluida se pone entre porta y cubreobjetos y se deja evaporar lentamente por los bordes del preparado, con lo que aparecen cristales en el exterior y la serie de fases de concentración decreciente hacia el centro del preparado (Figura 7.19).



Figura 7.19: De izquierda a derecha; fase isotrópica, textura en abanico de mesofase hexagonal. Metacrilato de hexadecil trimetil amonio –agua, foto obtenida por evaporación periférica, X 100, 25 ºC,

polaroides cruzados [15].

El método puede servir también para estudiar otros efectos, como la formación de figuras de mielina (Ver las figuras correspondientes), o el cambio de una emulsión a una microemulsión (con inversión)**(Figura 7.20)**.



Figura 7.20: Sistema trifásico. Conversión de cristales de colesterol en forma de tablas, en mesofases por derivados polioxietilénicos de sorbitol parcialmente esterificado (tween). Izquierda abajo: cristales sólidos en la interfase de la solución sorbitol polioxietilénico/agua, formando cristales líquidos. Derecha, arriba, figuras de interferencia. Polaroides cruzados X 100 **[4]**.

Reacción entre dos soluciones.

En algunos casos se puede usar una variante de la dilución periférica para investigar los cambios de fase que ocurren al poner en contacto dos soluciones diferentes. Tezak *et al.* [16] siguieron la formación de agregados coloidales y cristalinos líquidos causados por el mezclado de solución de $Al(NO_3)_3$ y ácido dodecilbencénsulfónico mediante el microscopio de luz polarizada, y las fotos siguientes muestran la evolución del sistema (Figuras 7.21 a 7.24).

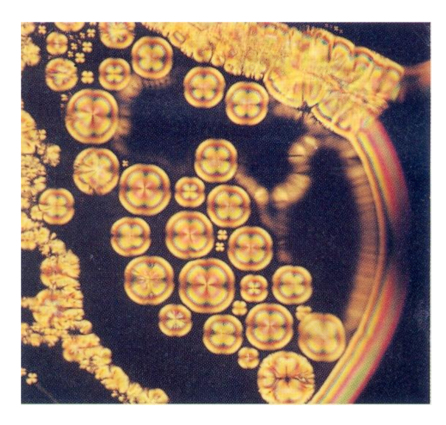


Figura 7.21: Sistema precipitado con $Al(NO_3)_3$ $6x10^{-3}$ M y solución de ácido dodecilbencénsulfónico $1.5x10^{-3}$ M, Polaroides cruzados X 250 [16].

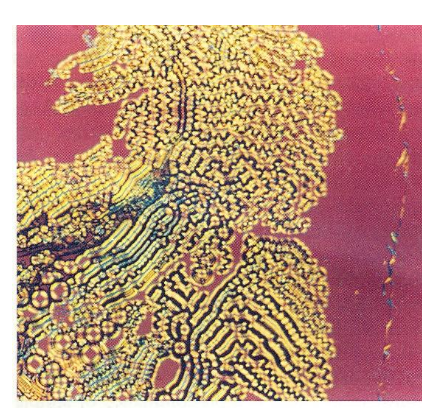


Figura 7.22 : Contacto entre solución de $Al(NO_3)_3$ (0,1 M, desde la derecha) y solución de ácido dodecilbencénsulfónico (98 %, del lado izquierdo) recientemente preparado, del lado de la solución de $Al(NO_3)_3$, lado poco viscoso. De derecha a izquierda: solución isotrópica de $Al(NO_3)_3$, banda estrecha de C.L. nemático o posiblemente focal-cónico, materia pseudoisotrópico, cilindros de lamelar transformándose rápidamente en esferulitas. Polaroides cruzados [16].

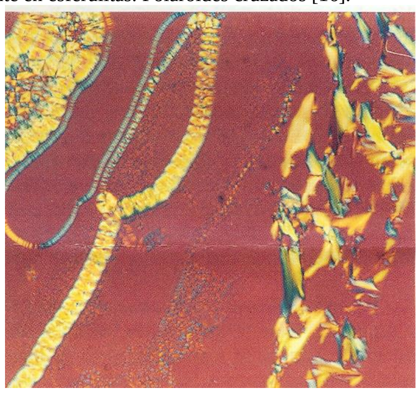


Figura 7.23: La misma muestra de arriba luego de 30 minutos. Solución isotrópica de $Al(NO_3)_3$, texturas nemáticas o focal-cónicas en desarrollo, esferulitas lamelares organizadas en cadenas. Polaroides cruzados y placa de retardación 1λ [16].

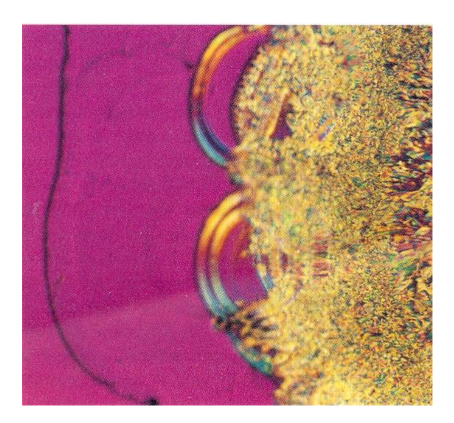


Figura 7.24: Contacto entre solución de $Al(NO_3)_3$ (0,1 M, desde la derecha) y solución de ácido dodecilbencénsulfónico (98 %, del lado izquierdo) recientemente preparado, del lado de la solución de surfactante, lado altamente viscoso. Permaneció 30 minutos sin cambios. Solución lamelar / cristal líquido cúbico inverso mostrando líneas curvas en el lado izquierdo. Del lado derecho, tubos lamelares y abanico lamelar. Polaroides cruzados y placa de retardación 1 λ [16].

En las **Figuras 7.25 a 7.28** pueden verse preparaciones (no por dilución periférica) con varias fases coexistentes.



Figura 7.25: par de fases anisotrópicas. Nemática texturada tersa convirtiéndose en hexagonal angular **[17]**.



a b

Figura 7.26: Par de fases anisótropas. a) laminar (gotículas planares redondeadas) contra un fondo de hexagonal angular, polaroides cruzados X 100; b) la misma muestra que en a), pero con luz no polarizada, mostrando la diferencia de índices de refracción entre ambas mesofases. X 100 **[17]**.



Figura 7.27: Par de fases anisótropas. Fase nemática con hexagonal (estriada). Polaroides cruzados X 100 **[17]**.

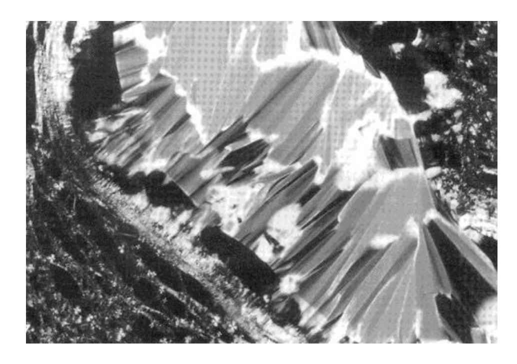


Figura 7.28: Mesofase hexagonal y lamelar (zona bifásica), mezcla 60 % de bromuro dehexadeciltrimetilamonio, 16 % de alcoholbencílico y 24 % de agua. Polaroides cruzados [18].

En las **Figuras 7.29 a 7.35** hay otros ejemplos de sistemas polifásicos.



Figura 7.29: Test de penetración de behenato de potasio con butilén glicol. De derecha a izquierda, a concentración creciente de surfactante: solución isotrópica y mesofase laminar (mostrando unidades positivas). Polarizadores cruzados, X 100, 420 K **[19]**.

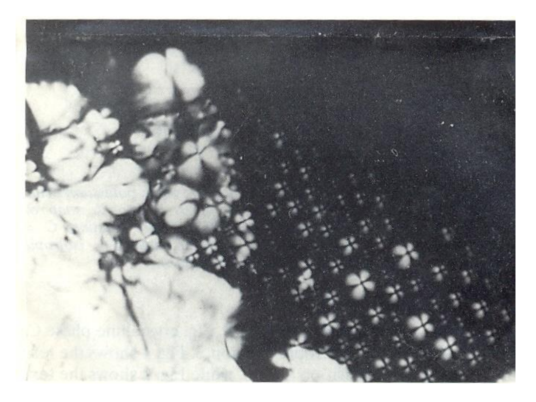


Figura 7.30: Textura de la fase laminar del sistema behenato de potasio/butilén glicol, concentración 53.5 mol %. Las unidades cónicas focales positivas exhiben colores de interferencia que coalescen formando una estructura fina de mosaico. Polaroides cruzados, X 100, 428 K **[19]**.

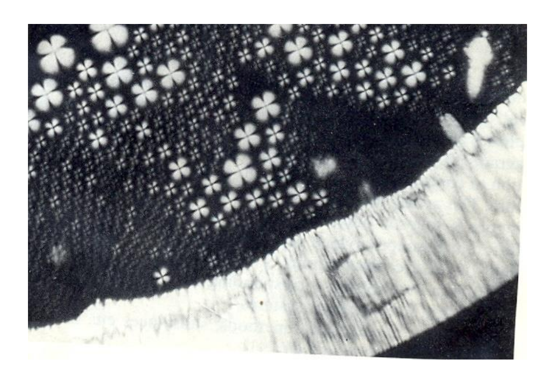


Figura 7.31: Ensayo de penetración de behenato de potasio con butilén glicol. De arriba a abajo, a concentración creciente de surfactante: mesofase laminar y cristales sólidos. Del estudio de esta foto y las dos anteriores se observa que primero la mesofase laminar aparece como esferulitas positivas, y al ir incrementándose la concentración las esferulitas coalescen en unidades texturales mayores. Aparece una estructura análoga a la esméctica de abanico, luego una gruesa estructura en mosaico y finalmente como una textura multicoloreada laminar. Polarizadores cruzados, X 100, 420 K **[19]**.

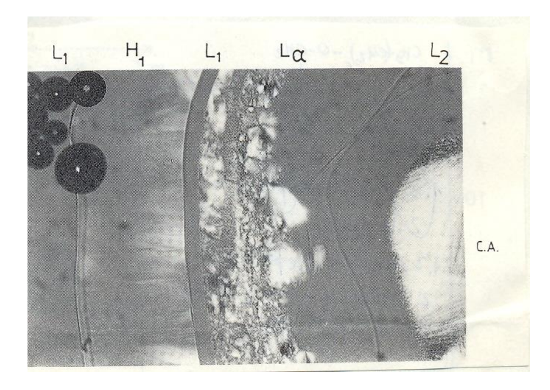


Figura 7.32: Penetración de agua en 1,3-bis-(n-heptiloxi)-2-propanol-10-oxietilén monometil éter:

$CH_3\text{-}(CH_2)_6\text{-}O\text{-}CH_2$
|
$HC\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-})_{10}\text{-}CH_3$
|
$CH_3\text{-}(CH_2)_6\text{-}O\text{-}CH_2$

mostrando de izquierda a derecha fase micelar L_1 (con burbujas de aire), fase hexagonal H_1, fase isotrópica L_1, fase laminar L_α, fase isotrópica L_2 y cristales a 0.5 ºC, polaroides cruzados [5].



Figura 7.33: Gel rígido isotrópico (arriba, izquierda) y textura en abanico y estriada de hexagonal. Metacrilato de hexadecil trimetil amonio –agua, 55 %, X 100, 72 ºC, polaroides cruzados [15].

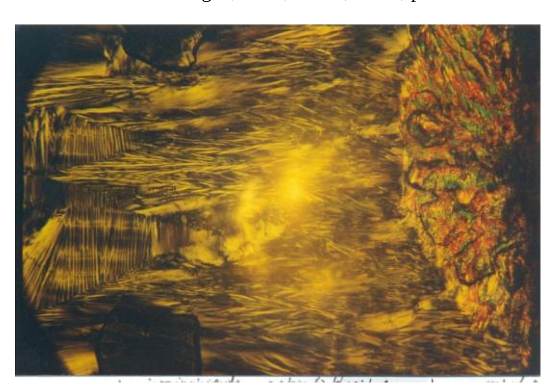
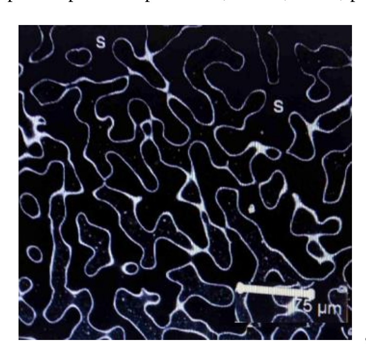
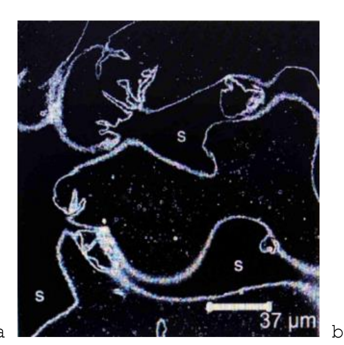


Figura 7.34: De izquierda a derecha; fase isotrópica, textura en abanico incipiente de mesofase hexagonal, textura estriada de mesofase hexagonal y cristales. Metacrilato de hexadecil trimetil amonio –agua, foto obtenida por evaporación periférica, X 100, 25 ºC, polaroides cruzados [15].



a



b

Figura 7.35: Microfotografía confocal de la estructura de una mezcla de fases separadas de gelatina (7 % en peso) y almidón oxidizado (4 % en peso) en medio de almíbar acuoso (15,5% de sacarosa, 31,4 % de glucosa en peso, pH = 5,2) conteniendo partículas de látex de poliestireno (d_{32} = 313 nn, 0,7 % en peso) la muestra fue enfriada de 90 a 1°C, mantenida a 1 °C por 10minutos, calentada a 40 °C a 6 °C/minuto y observada a c40 °C (a) a los 16 minutos y (b) a las 16 horas. Las regiones oscuras son agotadas de dominios ricos en partículas de almidón, identificadas con el símbolo S. [20]-

BIBLIOGRAFIA CITADA

1.-Rosevear, F.B., *J. Am. Oil Chem. Soc*., **31**, 628 (1954).
2.-Rendall, K., Tiddy, G.J.T., Trevethan, M.A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **79**, 637 (1983).
3.-Lawrence, A.S., en *"Liquid Crystals"*, Brown G.H., ed.Gordon & Breach, London, vol. 1 p.1 (1969).
4.-Faure, A., Lovera, J., Grégoire, P., Chachaty, C., *J. Phys. Chem.*, **82(7/8)**, 779 (1985).
5.-Narayan, K.S., Shinde, N., Tiddy, G.J.T., *J. Phys. Chem.*, **96**, 5165 (1992).
6.-Dörfler, H.D., Knape, M., *Tenside Surf. Det.* **30(3)** 196 (1993).
7.-Fuller, S., Hopwood, J., Rahman, A., Shinde, N., Tiddy, G.J.T., Attard, G.S., Howell, O., Sproston, S., *Liquid Cryst.* **12(3)**, 521 (1992).
8.-Hartstone, N.H., Stuart, A., *"Crystals and the polarizing Microscope"*, Arnold, London (1970).
9.-Auvray, X., Perche, T., Petipas, C., Anthore, R., *Langmuir* **8**, 2671 (1992).
10.-Pietschman, N., Lunow, A., Brezesinski, G., Tschierske, C., Kuschel, F., Zaschke, H., *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 636 (1991).
11.-Gouden, K.C., Ganguli, P., Tiddy, G.J.t., *J. Phys. Chem.* **96**, 4627 (1992).
12.-Menger, F.M., Bakchander, N., Van de Linden, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1519 (1991).
13.-Gray, G.H., Winsor, P.A., Eds., *"Liquid Crystals and Plastic Crystals"*, Horwood, Chichester (1975).
14.-McGrath KM, Drummond CJ, Colloid Polym Sci, 274(4), 316 (1996)

15.-Soltero-Martínez, JFA, comunicación privada.

16.-Tezak D, Martines M, Puncek S, Fischer-Palkovic S, Strajnar F, *Liquid Cryst* 19(2), 159 (1995)
17.-Alexander, A.E., Johnson, P., *"Colloid Science"* University Press, Oxford (1950).
18.-Montalvo G, Valiente M, Rodenas E, *J Colloid Interface Sci*, 172, 494 (1995)
19.-Chapman D, Williams R, Landbrooke B, *Chem Phys Lipids* **1**, 445 (1967)
20.-E Dickinson, Food Emulsions and foams, Stabilization with particles, *Curr Opinion Colloid Interface Sci.*, 15 (2010) 40-49

-8-

BIRREFRINGENCIA DE FLUJO

La birrefringencia de flujo, o efecto Maxwell, es una doble refracción que es producida por líquidos puros, soluciones o suspensiones sujetas a fuerzas de deslizamiento. La anisotropía óptica del fluido forzado a fluir es consecuencia de la deformación y orientación de las partículas en el campo de flujo. En el caso que interesa en este trabajo, es debido a la orientación de micelas anisométricas, en soluciones en las cuales no se observa birrefringencia en estado estacionario. La entidad cinética debe exhibir anisotropía geométrica y óptica en el líquido en reposo (como es el caso de micelas cilíndricas) o debe hacerse anisométrica y birrefringente durante el flujo, para presentar este efecto. Las unidades esféricas y rígidas no presentan birrefringencia de flujo. Esto permite demostrar la presencia de micelas y otras partículas coloidales no esféricas (o deformables por flujo) en suspensión.

El efecto fue descubierto por Maxwell en 1873 **[1]**, quien observó que el extremadamente viscoso bálsamo del Canadá deviene birrefringente al fluir, y que esta birrefringencia decae rápidamente al cesar de fluir. Freundlich y col. **[2-4]** hicieron sistemáticos estudios sobre suspensiones coloidales, y hallaron que el efecto es causado por la orientación de las partículas al fluir.

La birrefringencia de flujo depende de un gran número de propiedades del solvente y el soluto, y de las condiciones del experimento. Algunas de estas son variables independientes, como la viscosidad y el índice de refracción del solvente, la concentración, el peso molecular del soluto y su índice de refracción, el gradiente de velocidad y/o la tensión de deslizamiento, la temperatura, etc. Otras propiedades pueden ser estudiadas a partir de las mediciones de birrefringencia de flujo, como el tamaño, forma y anisotropía óptica de las partículas de soluto, su polidispersidad, la deformabilidad de las partículas bajo la influencia de las fuerzas externas (incluyendo la viscosidad interna y las limitaciones debidas a la longitud de las cadenas de polímero), la adsorción orientada de moléculas de solvente sobre el soluto, y las componentes del tensor de tensión. En algunos casos es difícil separar las diferentes influencias y consecuentemente también es difícil encontrar una interpretación correcta.

El método experimental más eficiente para investigar la birrefringencia de flujo es el de Maxwell, usando un viscosímetro de Couette (**Figura 8.1**). El coloide es situado entre dos cilindros y se puede observar a través de dos polaroides o prismas de Nicol. Uno de los cilindros gira causando el flujo y orientación de las partículas a lo largo de las líneas de corriente. Entre polaroides cruzados, el campo es oscuro antes del flujo, y si hay birrefringencia de flujo se ilumina dejando una sombra en forma de cruz de extinción. Al aumentar la velocidad de la rotación cambia la posición de los brazos de extinción de la cruz (**Figura 8.2**), y se puede relacionar ese cambio en función de la velocidad angular con la relación axial de las partículas orientadas.

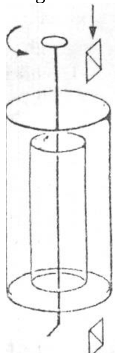


Figura 8.1: Dibujo esquemático del aparato de Maxwell para medir birrefringencia de flujo.

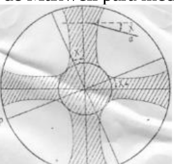


Figura 8.2: Vista esquemática del medio de birrefringencia en el espacio entre los cilindros concéntricos. La cruz del pliegue isoclinal es mostrada a un ángulo χ, el llamado ángulo de extinción, con respecto al plano del

polarizador para un cilindro rotatorio exterior. El ángulo se determina experimentalmente. Es igual al ángulo formado por partículas en forma de varilla y las líneas de corriente de alto gradiente de velocidad. El ángulo χ varía entre 0 y 45°. Si la partícula en forma de varilla está completamente orientada, el ángulo es cero. En el caso de una completa desorientación, la posición promedio con respecto a las líneas de corriente será de 45°. El ángulo χ disminuye al aumentar la velocidad angular del cilindro rotatorio y con la orientación de las partículas.

Existe una relación entre el ángulo de extinción χ y la constante de difusión rotacional F con la ecuación:

$$\mathrm{tg}\, 2\chi = 6F/G \qquad (8.1)$$

donde G es el gradiente de flujo, determinado por la velocidad y dimensiones de los cilindros rotatorios. F está relacionado con la longitud de las varillas L aproximadamente por:

$$F = \frac{3k_BT}{16\pi\eta L^3} \qquad (8.2)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y η la viscosidad absoluta de la solución. Esta fórmula sirve para varillas monodispersas rígidas, pero la situación se complica cuando, como es el caso de las micelas varillares, el sistema es polidisperso y las partículas son flexibles. En este caso, las micelas tenderán a estirarse y enderezarse al aumentar la velocidad de flujo, produciendo un aumento continuo de birrefringencia a medida que aumenta la velocidad. En principio, debería llegarse a un límite, un "valor de saturación", cuando las micelas estén todas orientadas y estiradas por el esfuerzo cortante.

El tratamiento cuantitativo detallado del método puede consultarse en la referencia **[5]**. No se trata aquí porque es un tema demasiado especializado para este curso, pero el fenómeno debe ser tenido en cuenta para evitar falsas interpretaciones.

Otro método para medir la doble refracción es por medio de un compensador que se coloca en el trayecto del rayo que pasa por el aparato de Maxwell. Este compensador es una placa birrefringente. Se coloca con su eje óptico paralelo o perpendicular a P o P_1 (**Figura 8.2**) y el analizador es girado hasta que la luz se extingue. El ángulo de rotación es la media de la doble refracción $\eta_e - \eta_o$ del coloide orientado.

Un método alternativo **[6]** es el uso de una cubeta de 1 cm^2 de un espectrómetro UV, mantenido a temperatura constante en un soporte metálico. En la cubeta se inyecta el fluido mediante una aguja y una jeringa hipodérmica de 5 mL situada verticalmente, también termostatizada, cuidando excluir burbujas de aire al mantener el nivel del líquido en la cubeta por encima del nivel de la punta de la aguja (V. **Figura 8.3**). A continuación, el fluido se inyecta al interior de la cubeta forzándolo con la jeringa. Si el fluido que deja la jeringa está perpendicular a un haz de luz colimado linealmente polarizado, y es birrefringente al flujo, se hace visible entre polaroides cruzados como un chorro luminoso. Si se usa luz blanca, pueden verse efectos cromáticos. Midiendo la velocidad de vaciado de la jeringa y la sección de la luz de la aguja, se puede calcular el gradiente de flujo radial.

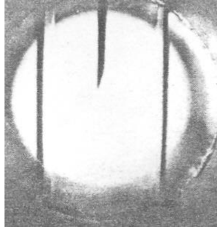


Figura 8.3: Vista de la aguja en la celda de birrefringencia (analizador quitado) **[6]**.

La **Figura 8.4** muestra una birrefringencia típica de flujo con el haz incidente polarizado paralelo o normal a la dirección de flujo, y en la **Figura 8.5** cuando el haz incidente está polarizado a 45° de la dirección de flujo. La dependencia con el tiempo de la birrefringencia de flujo se ve en la **Figura 8.6**. Se trata de un método cualitativo, que permite determinar si hay o no birrefringencia de flujo, pero no permite un estudio cuantitativo.

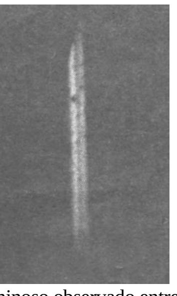


Figura 8.4: Chorro luminoso observado entre polarizadores cruzados, plano de polarización del haz incidente paralelo o perpendicular a la dirección del flujo hacia abajo. Microemulsión W/O de Aerosol OT 0.15 M en isooctano, con R = $[H_2O]$/[Aerosol OT] = 60, a 12 °C. **[6]**.



Figura 8.5: Chorro luminoso observado entre polarizadores cruzados, plano de polarización del haz incidente a 45° de la dirección del flujo hacia abajo. Microemulsión W/O de Aerosol OT 0.15 M en isooctano, con R =$[H_2O]$/[Aerosol OT] = 60, a 12 °C. **[6]**.

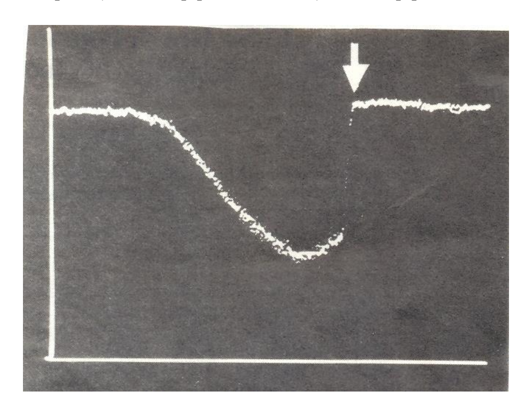


Figura 8.6: Traza osciloscópica de la intensidad de la birrefringencia de flujo en función del tiempo. La luz incrementa su intensidad hacia el fondo. La flecha indica el instante en que cesa el flujo. Escalas totales: ordenadas 800 mV, abscisas, 200 ms. Microemulsión W/O de Aerosol OT 0.15 M en isooctano, con R = $[H_2O]$/[Aerosol OT] = 60, a 12 °C. **[6]**.

ESTRUCTURAS QUE SON ISOTROPÁS EN REPOSO PERO PUEDEN DAR BIRREFRINGENCIA POR FLUJO O DEFORMACIÓN.

LAS SOLUCIONES MICELARES.

MICELAS DIRECTAS

Las micelas directas son las que existen en un medio acuoso. A muy bajas concentraciones la solución de anfifilos es una solución molecular. Ésta contiene al anfifilo disuelto en forma de moléculas o iones sueltos, sin agregarse ("monoméricos").

Entre la concentración micelar crítica (CMC) y la concentración a la cual aparece la primera mesofase, y por encima de la temperatura de Krafft, hay una región del diagrama de fases (Figura 2.10) en que existen pequeños agregados denominados micelas. Al comienzo estas micelas son esféricas y al aumentar la concentración van creciendo al aumentar el número de moléculas o iones tensioactivos que la componen (número de agregación n). puesto que las dos afinidades de las moléculas anfifílicas deben satisfacerse simultáneamente, los grupos polares están en la superficie (en micelas directas en medio acuoso) y las cadenas hidrocarbonada cen el núcleo hidrocarbonado hidrofóbico (Figura 9.7)

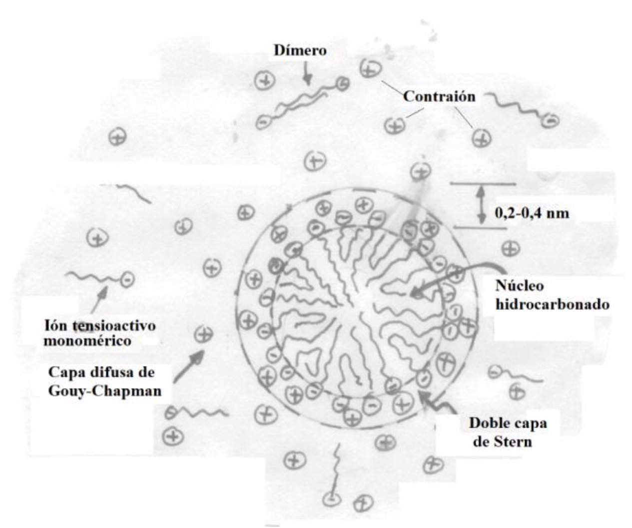


Figura 8.7: Micela esférica. Las micelas esféricas están inmersas en un medio acuoso continuo, que contiene contraiones e iones tensioactivos monoméricos, sales y aditivos hidrosolubles agregados. Existe considerable información de esta zona, porque tradicionalmente ha sido la más estudiada.

La micela tiene n iones tensioactivos (número de agregación) y la capa de Stern contiene m contraiones (m < n) en equilibrio dinámico con los de la capa de Gouy-Chapman, Estos m contraiones forman parte de la unidad cinética y dejan una carga remanente en la superficie de ésta Q = n-m. la relación α = (n-m)/n se denomina grado de ionización micelar (aunque estrictamente debería llamarse grado de liberación de contraiones), y en muchos casos es de alrededor de 0,3, aunque depende de muchos factores. La superficie externa de la micela, a raíz de esta carga remanente, un potencial que se corresponde con el potencial electrocinético o zeta (ζ), que es de alrededor de 100 mV, dependiendo de una serie de factores.

El tamaño de las micelas está determinado por el equilibrio entre dos fuerzas, la de atracción de las colas hidrocarbonadas entre si, que en realidad es debida a las moléculas de agua, que tienden a expulsar a las moléculas hidrofóbicas de su contacto, por el fenómeno de unión hidrofóbica, y la repulsión electrostática de las cabezas polares, junto con impedimentos estéricos y de hidratación. Estos dos últimos efectos son de fundamental importancia en la formación de micelas de surfactantes no iónicos. En este último caso el efecto repulsivo es la interacción estérica de los grupos hidrofílicos, voluminosos y fuertemente hidratados.

Las micelas esféricas son agrupaciones de 30 a 100 moléculas, con una masa micelar entre 3000 y 100.000, y sus dimensiones son del orden de los 10 nm, cayendo totalmente en la clasificación de soluciones coloidales. Esta es la razón por la cual se suele llamar a los anfifilos "electrolitos coloidales" o "coloides de agregación". Debe notarse que las micelas son entes totalmente hidrofílicos, perfectamente solubles en agua.

Al crecer su tamaño, se llega a un radio límite igual a la longitud de una molécula o ión anfifílicos, por encima del cual no puede haber una micela esférica compacta, salvo que se introdujeran completamente moléculas anfifílicas en el núcleo hidrocarbonado o se produjera un hueco en él. Ambas opciones son fuertemente desfavorecidas desde el punto de vista energético. La solución es un cambio de forma: debido al carácter líquido del núcleo hidrocarbonado, primero se forman micelas globulares con deformaciones que semejan movimientos ameboidales, y luego micelas cilíndricas, con una flexibilidad similar a la de los gusanos.

Se han hecho estudios de difracción de neutrones a bajo ángulo que proporcionan evidencia directa de la estructura micelar (7-**10**). Esta comprende un núcleo hidrocarbonado, una capa iónica de Stern que contiene los grupos cabeza y cierta cantidad de contraiones, con un espesor de 0.2 a 0.4 nm, y una capa difusa de Gouy-Chapman (V. Figura 2.7).

La concentración de transición esfera- varilla depende de la concentración salina, la naturaleza del ión anfifílico del contraión y de la temperatura. El tamaño de las varillas crece al aumentar la concentración salina. La transición de micelas esféricas a cilíndricas se suele denominar “segunda CMC”. Se tiene ahora lo que se llama una solución micelar isotrópica con agregados en forma de cilindros de longitud relativamente reducida, distribuidos en un medio continuo acuoso en el cual hay iones o moléculas sueltos ("monoméricos")

de anfifilo y contraiones (además de las sales u otros aditivos hidrosolubles que se hayan agregado).

El número de agregación n crítico en la transición esfera- varilla depende del número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada del anfifilo, n_C. Es el mismo para cloruro y para bromuro de tetradeciltrimetilamonio, 97, independientemente de la naturaleza del contraión, aunque en dodecildimetilamonio es de 108 para el cloruro y 90.5 para el bromuro (**11-13**).

Estas micelas varillares también se forman a concentraciones menores, si se agrega un electrolito soporte a concentración apropiada. A altas concentraciones de sal y/o de anfifilo, las varillas son largas y flexibles, y se superponen y enroscan entre sí (**11-21**). Su flexibilidad se ha comparado con la de una oruga. La longitud persistente, por ejemplo, de micelas varillares de cloruro de dodecil dimetil amonio se estimó entre 30 y 82 nm , según los autores (**14, 18, 21)** La flexibilidad, determinada por la dependencia del radio de giro con la masa micelar, es comparable estrechamente a la de un polímero lineal, dispuesto en madejas al azar, en un buen solvente. Una representación de una micela cilíndrica se puede ver en la **Figura 8.8**:

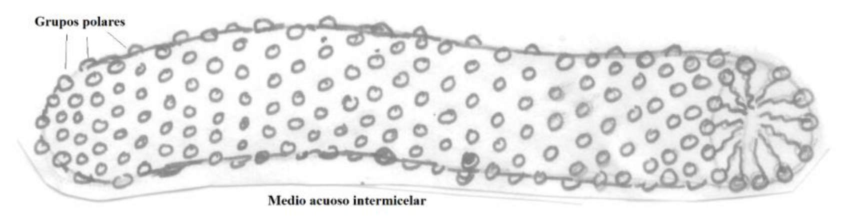


Figura 8.8: Representación de una micela en forma de varilla.

El tamaño del grupo cabeza determina el empaquetamiento de las moléculas tensioactivas en una micela en forma de varilla. La longitud de la molécula influye en el radio y el tipo de contraión altera su densidad superficial de carga. Cuando el empaquetamiento de las cadenas es más flojo, el radio de las varillas menor y la densidad de carga superficial menor, las micelas cilíndricas se hacen más flexibles. También un aumento de temperatura puede incrementar la flexibilidad de las micelas cilíndricas.

Descendiendo en la concentración las micelas se van acortando y se llega a una concentración umbral por debajo de la cual las micelas son demasiado cortas y están demasiado alejadas para superponerse y enredarse. Esta concentración umbral es del orden de (1-2)x10^{-3} g/cm^3, dependiendo del anfifilo y la concentración de electrolitos soporte, que corresponde al máximo de disimetría o el máximo del gráfico de Debye (**11**). Además, hay una longitud crítica, del orden de 100 nm, con una masa micelar del orden de 10^6 (**11**), por debajo de la cual las varillas se vuelven prácticamente rígidas.

Mientras las micelas esféricas y cilíndricas son comúnmente halladas en sistemas de surfactantes, las micelas discoidales son raramente informadas. Esto es debido a las tensiones lineales que surgen de la dificultad de estabilizar el perímetro de las micelas discoidales, lo que frecuentemente causa el crecimiento de los agregados dando lugar a la formación de grandes bicapas que pueden plegarse y formar vesículas [22].

Las micelas discoidales se han predicho a partir de consideraciones energéticas en fosfolípidos como estructuras intermedias en la formación de ves+iculas [23-25]. La formación de tales estructuras fue descrita en literatura al estudiar micelas de sal biliar lecitina [25]. ,a formación de micelas discoidales cuando se pone en contacto cristales de ácido n-decano fosfónico ($C_{10}H_{21}PO_3H_2$, DPA) con agua ha sido predicha por simulación dinámica molecular como paso intermedio a la formación de mesofase laminar, y hallado experimentalmente en un estrecho intervalo de concentraciones [26].

Se han informado micelas discoidales en medio acuoso paa SDS [27-29]. Su tamaño depende de la composición del medio (presencia de electrolitos o alcoholes) y su diámetro disminuye con el aumento del contenido de agua del sistema. También la adición del contraión hidrofóbico clorhidrato de p-toluidina al SDS causa la transformación de las micelas cilíndricas a discoidales [30]. El sistema formado por SDS, cocamidopropil betaína y ácido dodecanoico produjo micelas discoidales [31]. Estos dos últimos sistemas pueden ser muy concentrados ypueden formar mesofases discóticas nemáticas.

Se han creado micelas discoidales con una técnica denominada “detergent depletion”, que usa micelas mezcladas de fosfolípidos no cargados con surfactantes convencionales [32-35], las que se transforman en vesículas al remover el anfifilo convencional. Las micelas discoidales se estabilizan por acumulación del surfactante convencional en los bordes del disco, por lo que al ser removidos exponen el

borde hidrofóbico del disco al agua causando su desestabilización. Las micelas discoidales crecen formando bicapas que sellan sus bordes hidrofóbicos formando vesículas. Una generalización de este modelo sostiene que las micelas discoidales se pueden presentar en algunos casos como fragmentos de bicapas de corta vida [36], que forman vesículas al ser sonicadas o forzadas a pasar a través de un filtro. La existencia de las estructuras de transición es difícil de estudiar debido a su inestabilidad y la pequeñez de sus dominios de existencia [36].

Puesto que el DPA es un ácido más bien débil acid ($pK_{a1} = 3.976 \pm 0.001$, $pK_{a2} = 7.985 \pm 0.003$) [37],algunos grupos polares se han ionizado a $-PO_3H^-$, y migrado a los bordes donde actuaron como surfactantes convencionales, mientras que las moléculasno ionizadas dan lugar a las caras planas.

El dominio de existencia dee las micelas discoidales del DPA en agua es bastante estrecho. En $C = 5x10^{-5}$ $mol.dm^{-3}$ aparecen premicelas con cierta capacidad de solubilizar colorantes, creciendo con la concentración para formar probablemente micelas esféricas en $C = (2.60 \pm 0.23)x10^{-4}$ $mol.dm^{-3}$.las micelas inmediatamente adoptan forma discoidal (V. Figura 8.9), las cuales en $C = (4.54 \pm 0.66)x10^{-4}$ $mol.dm^{-3}$ se hacen inestables dando lugar a la formación una emulsión de mesofase laminar, y en $C = (6.70 \pm 0.45)x10^{-4}$ $mol.dm^{-3}$ el sistema está formado solamente por una emulsión de mesofase laminar [26].

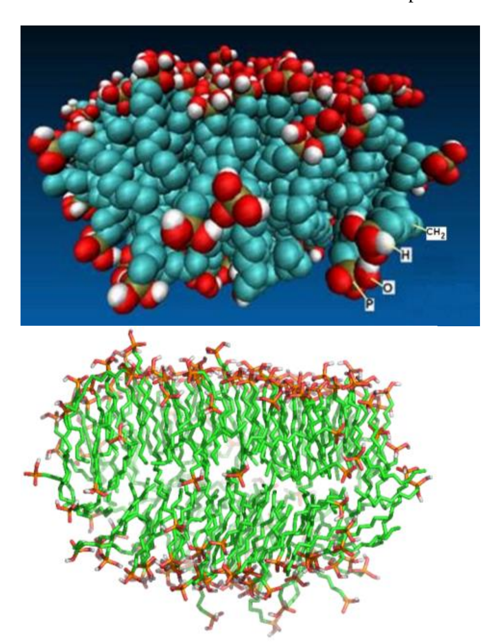


Figura 8.9: izquierda; representación gráfica de una micela discoidal con 150 moléculas de DPA. Derecha: Instantánea de la sección transversal de una micela discoidal de 150 moléculas de DPA obtenida luego de100 ns de simulación molecular dinámica [26]. Debajo de 90 moléculas de DPA los agregados son aproximadamente esféricos pero no suficientemente compactos como para formar verdaderas micelas, lo que se puede interpretar como premicelas, somo se las representa en literatura [38].

MICELAS INVERSAS

Cuando se disuelven sustancias tensioactivas en un solvente apolar, en presencia de pequeñas cantidades de agua, los grupos polares y contraiones se orientan juntos en una vesícula central de agua, en la cual están hidratados, y las colas hidrocarbonadas extendidas hacia afuera en contacto con el solvente apolar (39), como se ve en la **figura 8.10**. Este sistema se llama "micela invertida o inversa" y frecuentemente es más compleja y menos comprendida que los sistemas micelares normales. A bajas concentraciones acuosas, las moléculas de agua están en las capas de hidratación de los grupos polares y contraiones, de modo que las sustancias hidrosolubles solubilizadas en ella encuentran un medio más viscoso y menos polar que en el agua común. A mayores contenidos acuosos, hay más moléculas de agua libre, el micromedio es más polar y menos viscoso y puede llegar a ser similar al agua libre en masa.

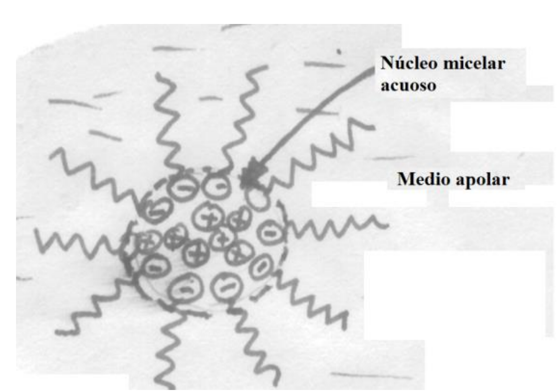


Figura 8.10: Esquema de una micela invertida.

Estos sistemas están caracterizados por valores de CMC, números de agregación y una cantidad R, definida como la razón de la concentración molar de agua dividida por la del agente tensoactivo, que cae entre 3 y 60. Sin embargo, la CMC frecuentemente no está bien definida para micelas inversas, con apreciable asociación pre - CMC entre monómeros, dímeros y sustancias no anfifílicas.

La forma y tamaño de las micelas inversas puede ser considerada aproximadamente igual a las de las micelas normales, pero dependen de la cantidad de agua solubilizada en el núcleo acuoso, el tipo de anfifilo y su concentración. Cuando crece la concentración de agua, la solución micelar inversa isotrópica se transforma en una microemulsión de agua en aceite (W/O).

Las micelas inversas están caracterizadas por una dinámica de asociación monómero-micela que ocurre en un tiempo característico del orden del milisegundo.

En el caso de las micelas inversas de Aerosol OT (bis-etilhexil sulfosuccinato de sodio) en isooctano a temperatura ambiente, se ha determinado por espectrometría Raman que las cadenas hidrocarbonadas del surfactante permanecen en una conformación todo trans, ya que no existen impedimentos estructurales que obliguen a abandonar esta conformación de baja energía (208).

MICROEMULSIONES

Otros agregados coloidales que en reposo son ópticamente isotrópicos pero pueden presentar birrefringencia de flujo son las microemulsiones Las microemulsiones son dispersiones de dos líquidos inmiscibles, hechas con moléculas tensioactivas **(40)**. Muchas veces uno de esos líquidos es agua, aunque pueden hacerse microemulsiones con líquidos polares no acuosos **(41, 42)**. El agua puede eventualmente contener sales disueltas. El otro líquido es de carácter apolar y es generalmente llamado *"aceite"*, aun cuando desde el punto de vista químico no lo sea, por ejemplo benceno. Se trata de sistemas bifásicos que se forman espontáneamente, son termodinámicamente estables y de tamaño de partículas muy pequeño (Diámetro de gotículas de 10 a 100 nm).

Al igual que las emulsiones, las microemulsiones frecuentemente contienen gotas de uno de los componentes (agua o aceite) rodeadas por una capa de anfifilo, y dispersas en el otro componente en la fase continua. Por analogía con las emulsiones se llaman O/W o W/O (aceite en agua o agua en aceite) (ver **figura 8.11**). El tamaño de las gotículas en microemulsiones es, sin embargo, mucho menor, aproximadamente 10 nm, mientras que es aproximadamente de 1 μm (1000 nm) en emulsiones. Por esta razón las microemulsiones son razonablemente transparentes (en realidad, traslúcidas). Muchos sistemas, como la cera carnauba o las emulsiones de corte de máquinas herramientas muestran un pronunciado efecto Tyndall. Son sistemas termodinámicamente estables, debido a su escala de dispersión muy pequeña. Pueden presentar a veces estructuras análogas a fases esmécticas deformadas **(43)**.

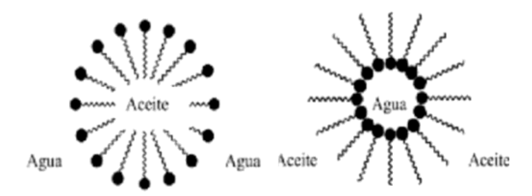


Figura 8.11.- Estructura de las gotículas en microemulsiones W/O y O/W.

Las mezclas aceite – agua - tensioactivo muestran equilibrios de fase muy complejos. Frecuentemente aparecen fases cristalinas líquidas **(44)** y no siempre es fácil distinguirlas de las microemulsiones.

Las mesofases liotrópicas laminares que comúnmente se observan cerca de los dominios de microemulsiones en el diagrama de fases [**45)** tienen pequeña birrefringencia óptica y baja viscosidad. Sin embargo, siempre las microemulsiones y las mesofases parecen desconectadas. Una dificultad seria aparece cuando las mezclas de aceite, agua y surfactante deben ser distinguidas de mezclas donde aparecen interfases bien definidas entre agua y aceite en una escala macroscópica.

En 1976, S. Friberg **(46)** y L. Scriven **(47)** propusieron que pueden ser bicontinuas, es decir, tanto el agua como el aceite son continuas, como una esponja. La estructura de Friberg se semeja a una fase laminar deformada **(figura 8.12)**. La naturaleza exacta de la estructura no ha sido aún satisfactoriamente elucidada. Los modelos pueden ser con estructuras aleatorias o con simetría cúbica, y al deformarse por flujp pueden mostrar birrefringencia.

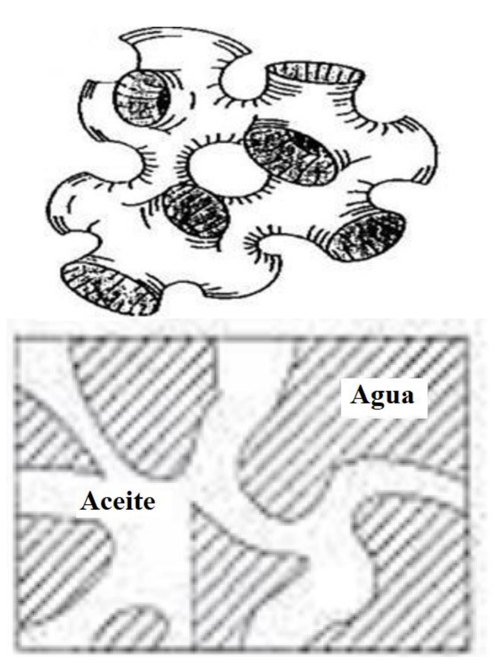


Figura 8.12: Dos imágenes extremas de una estructura bicontinua.

***Birrefringencia de flujo en soluciones isotrópicas** de anfifilos.*

Las microestructuras no esféricas de surfactantes, teniendo una estructura altamente regular, se comportan hidrodinámicamente como partículas rígidas, exhibiendo una birrefringencia de flujo muy alta. El comportamiento de birrefringencia de flujo total corresponde a la de otras partículas rígidas. El método es

entonces valioso para estudiar el cambio de tamaño y estructura de micelas al variar la composición de la solución. Así, los jabones cambian su anisotropía positiva en soluciones alcalinas a negativa en soluciones ácidas **[48]**. Los bromuros de n-alquiltrimetilamonio incrementan la longitud de sus micelas cuando se alarga la cadena hidrocarbonada, se aumenta la concentración del surfactante o se aumenta la concentración de electrolitos, pero decrece marcadamente cuando se agrega glicerina. Entonces, la adición de glicerina reduce la orientación de las micelas. Simultáneamente, la anisotropía decrece y eventualmente cambia el signo de positivo a negativo, probablemente debido al decrecimiento de la anisotropía de forma, tanto por decrecimiento del tamaño como de la diferencia de índice de refracción **[49-51]**.

Una forma de poner en evidencia la birrefringencia de flujo (aunque no de medirla) es establecer sobre la platina del microscopio, entre polaroides cruzados, una cubeta llena con la solución, por uno de cuyos lados se extrae por succión la solución mediante un capilar conectado a un sistema de succión (como una perilla de caucho o una jeringa hipodérmica). Se enfoca el objetivo a la entrada del capilar, y si la solución presenta birrefringencia de flujo, ésta se hará evidente al succionar.

BIBLIOGRAFIA CITADA

1.-Maxwell, J.C., *"Collected Papers"*, Cambridge University Press, vol. II, p. 379 (1890)- *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A22**, 46 (1973).

2.-Diesselhorst, H., Freundlich, H., *Physik. Z.*, **16**, 419 (1915) –
3.-Freundlich, H., Diesselhorst, H., Leonhardt, K., *Elster-Geitel Fortschr., Bruanschweig*, 1915, p. 453 –
4.-Freundlich, H., Stapelfeld, F., Zacher, H., *Z. Physik. Chem.* **114**, 161 (1925).

5.-Peterlin, K., Munk, P., en *"Physical Methods of Chemistry"*, A. Weissberger y B.W. Rossiter, Eds., Wiley_Interscience, New York, vol. I, part III, cap. IV, p. 271 (1972).

6.-Hall, A.C., Tekle, E., Schelly Z.A., *Langmuir* **5**, 1263 (1989).
7.-Caponetti,E., Triolo,R., Patience,C., Ho, J.S., Johnson,A. Magid,L.J.,Butler,P. y Payne, K.A., *J. Colloid Interface Sci.,* 116(1), 200 (1987).

8.-Berr, S.S., Caponetti, E., Johnson,J.S., Jones, R.R. y Magid,L.J., *J. Phys. Chem.*, 90, 5766 (1986).

9.-Hayter, J.B. y Penfold, R., *J. Colloid Interface Sci.*, 261, 1022 (1983).

10.-Tabony *J., Mol. Phys.*, 51, 975 (1984).

11.-2 .-Imae,T. e Ikeda, S., *J. Phys. Chem.*, 90, 5216 (1986).
12.-Ikeda, S., Ozeki,S. y Tsunoda, M., *J. Colloid Interface Sc*i., 73, 27 (1980).
13.-Ozeki,S. e Ikeda,S., *Colloid Polym. Sci.*, 262, 409 (1984).
14.-Imae,T., Kamiya,R. e Ikeda, S., J. Colloid Interface Sci., 108, 215 (1985).
15.-Candau,S.J. , Hirsch, E. y Zana, R., *J. Phys. Chem*., 45, 1263 (1984).
16.-Candau,S.J., Hirsch,E. y Zana, R., *J. Colloid Interface Sci*.,105, 521 (1985).
17.-Appell,J., Porte,G. y Poggi,Y., *J. Colloid Interface Sci*.,87, 492 (1982).
18.-Flamberg,A. y Pecora,R., *J. Phys. Chem*., 88, 3026 (1984).
19.-Imae,T. e Ikeda,S., *Colloid Polym. Sci.*, 262, 497 (1984).
20.-Imae,T. e Ikeda,S., *Colloid Polym. Sci.*, 263, 756 (1985).
21.-van de Sande,W. y Persoons, A., *J. Phys. Chem*., 89, 404 (1985).
22.-M Gradzielski, The rheology of vesicle and disk systems-Relations between macroscopic behaviour and microstrucutre, *Curr. Opinion Coll. Interface Sci.*, 16 (2011) 13-17
23.-Ferguson JL, Brown HG, *J Am. Oil, Chem. Soc*. 45, 120-127 (1968)
24.-Helfrich W (1974) *Phys Lett*, 50a, 115-116
25.-Mazer NA, Benedeck GB, Carey MC, (1980) *Biochemistry*, 19, 601-615
26.-EP Schulz, A Piñeiro, JL Rodríguez, RM Minardi, M. Frechero, PC Schulz, Intermediate structures for higher level arrangements: catching disk-like micelles in decane phosphonic acid aqueous solutions, *J Phys. Chem B*, 2013, 117, 6231-6240
27.-Ekwall, P., "Advances in Liquid Crystals", Vol. 1, Glenn H. Brown, Ed., Academic Press, New York (1975)
28.-Forrest, B.J. y Reeves,L.W., *Chem. Rev.*, 81(1), 1 (1981)
29.-Queinoz de Amaral,L, Freire Pimentel,C. y Tavares,M.R., *J. Chem. Phys.*, 71, 2940 (1979).
30.-Ghosh SK, Rathee V, Krishnaswamy R, Raghunathan VA, Sood AK, Re-entrant phase behavior of a concentrated anionic surfactant system with strongly binding counterions, *Langmuir* 2009, 25, 8497-8506
31.-Colafemmina G, Recchia R, Ferrante AS, Amin S, Palazzo G, Lauric acid –induced formation of a

lyotropic nematic phase of disk-shaped micelles, *J. Phys. Chem. B* 2010, 114, 7250-7260
32.-Lasic DD; (1982*), Biochim. Biophys. Acta*, 692, 501-502
33.-Cornell MA Middlehurst J, Separovic, F., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 86, 163-178 –(1986)
34.-Lasic DD, (1987) *J. Theoret. Biol.* 124, 35-41-
35.-Schurtenberger P, Mazer N Walvogel S, Kanzig W., *Biochim. Biophys. Acta*, 775, 111-114 (1984)
36.-DD Lasic, The mechanism of vesicle formation, *Biochem J,* 256, 1-11 (1988)
37.-PC Schulz, ALM Lelong, Constantes de ionización del ácido n-decano fosfónico, *Rev. Latinoamer. Quím*., 7, 9-16 (1976)
38.-DN LeBard, BG Levine, R DeVane, W Shinoda, ML Klein, Premicelles and monomer exchange in aqueous surfactant solutions above and below the critical micelle concentration, *Chem Phys Lett* 522, 38-42 (2012)
39.-Lindman, B, Wennerström,H. y Eikke,H.F., "Micelles", Topics in Current Chemistry n° 87, Springer-Verlag, New York (1980).
40.- L.M.Prince, Ed. *"Microemulsions"*, Acad. Press (1977).
41.-I. Pico y A. Lattes, *J. Cooloid Interface Sci.*, 102, 285 (1984)-
42.-S. Friberg, *"Non-Aqueous Microemulsions"*, CRC Press (1986).
43.-D. Langevin, *Mol. Cryst.-Liq. Cry-t.*, 139, 259 (1986).
44.-P. Ekwall, *"Advances in Liquid Crystals"*, 1, 1 (1975).
45.-M. Dvolaitzky, R. Ober , J. Billard, C. Taupin , J. Charvolin y Y. Hendriks, *C.R. Hebd. Sean. Acad. Sci. B* 295, 45 (1981).
46.-S. Friberg, *J. Colloid Interface Sci.*, 56,19 (1976).
47.-I-.E. Scriven, en *"Micellization, Solubilization and Microemulsions"*, K.L.Mittal, ed.,Plenum Press (1977).
48.-Thiele, H., *Kolloid Z.* **112**, 73 (1949) - **113**, 155 (1949).

50.-Backus, J.C., Scheraga, H.A., *J. Colloid Sci.*, **6**, 508 (1951).

51.-Franses, E.I., Davis, H.T., Miller, W.G., Scriven, L.E., *"Chemistry of Oil Recovery"*, R.I. Johansen, y R.I. Berg, Eds. A.C.S. Symp

-9-

MICROSCOPÍA ÓPTICA EN EMULSIONES Y SUSPENSIONES
INTRODUCCION

SISTEMAS DISPERSOS

En este capítulo se examina la aplicación de la microscopía óptica en el estudio de varios sistemas coloidales, en particular las emulsiones y suspensiones.

Se denomina ***disperso*** un sistema bi- o polifásico, es decir, un sistema heterogéneo en el cual por lo menos una de las fases está representada por partículas muy pequeñas en alguna(s) de sus dimensiones (por ejemplo, de fracciones de micrómetro), sin embargo, superan considerablemente las moleculares. Tales partículas son ***de fase*** con características mecánicas (reológicas) y fisicoquímicas inherentes a la fase dada y con un límite claramente establecido con respecto al medio circundante.

El conjunto de los grados de dispersión que examina la química coloidal moderna es muy amplio. Por una parte, los sistemas ***altamente dispersos*** con partículas de dimensiones desde varias decenas de Ångstroms hasta aproximadamente fracciones de micrón, (es decir, fuera del poder de resolución de los microscopios ópticos ordinarios). En la acepción tradicional, los sistemas "*dispersos coloidales*" para los cuales es característica la participación activa de las partículas en el movimiento browniano, con los fenómenos cinético-moleculares que esto origina (difusión, ósmosis). En estos sistemas la ***superficie interfasial***[20] ***específica*** A_1 puede ser de decenas a centenares de metros cuadrados por gramo de fase dispersa. Por otra parte están los sistemas con partículas desde un micrón o más grandes, o sea, con superficie específica $A_1 \leq 1\ m^2/g$ que se pueden denominar, de modo convencional, ***gruesamente dispersos,*** aunando bajo este concepto también un conjunto muy amplio, por ejemplo, desde polvos finos hasta la grava, y que pueden muchas veces ser estudiados mediante el microscopio.

TIPOS DE DISPERSIONES

Conforme al estado físico de la fase dispersa y del medio de dispersión, para los sistemas bifásicos son posibles las siguientes 9 (o, estrictamente hablando, 8) combinaciones que se representarán por ahora tan sólo mediante varios ejemplos insertados en la **tabla 9.I**.

Tabla 9. I

Sistemas dispersos bifásicos con diferente estado físico de la fase dispersa y del medio de dispersión

	Medio de dispersión		
Fase dispersa	Sólido	Líquido	Gaseoso
Sólida	1.-Sól-1/Sól-2	2.-Sól/Líq	3.-Sól/gas
Líquida	4.-Líq/Sól	5.-Líq-1/Líq-2	6.-Líq/Gas
Gaseosa	7.-Gas/Sól	8.-Gas/Líq	9.-

La explicación de la tabla es la siguiente:

5. ***Gotas de un líquido en otro***: dispersiones del tipo $Líq_1$:$Líq_2$; son ***emulsiones*** de todo tipo: leche, látex, petróleo crudo, etc. (Figura 9.1, c, d).las emulsiones se pueden estudiar directamente en el microscopio.

4. ***Sistemas altamente dispersos con la fase dispersa sólida y el medio de dispersión líquido***, se denominan ***soles***, cuando la concentración de la fase dispersa no es grande (cuando las partículas se encuentran aisladas): es un ejemplo de sistema ***disperso libre,*** y ***geles***, cuando la concentración de la fase

[20] Hay una discusión sobre si la superficie límite entre dos fases es una interfase (entre dos fases) o interface (entre dos caras).

dispersa es alta y las partículas se agregan formando un sistema ***disperso conexo***. En el caso de dispersiones gruesas del tipo Sól:Líq se diferencian ***suspensiones*** de concentración relativamente pequeña, y ***pastas*** o ***barros*** altamente concentrados.(Figura 9.1, e). las suspensionesc se pueden estudiar directamente al microscopio óptico, salvo que sean muy concentradas, pero en todo caso se pueden diluir dado que sus partículas generalmente no cambian con el proceso.

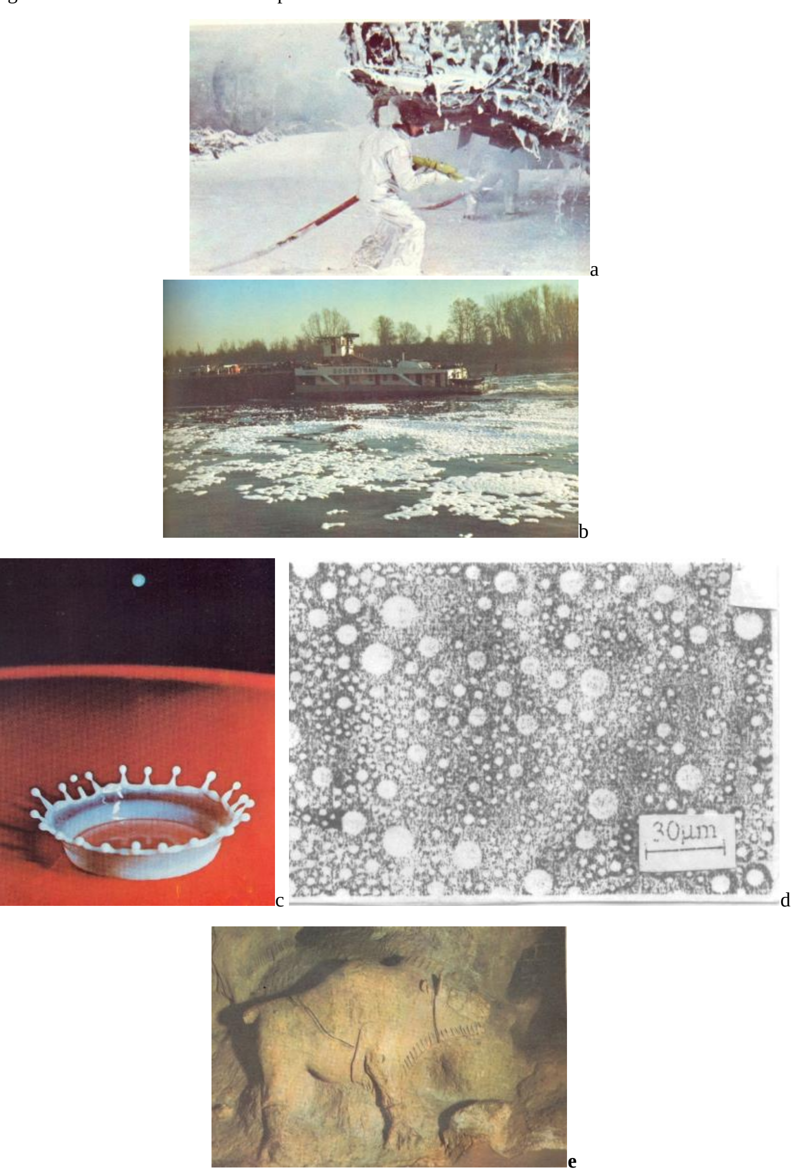


Figura 9.1: Dispersiones en líquidos: a: Espuma contra incendios de aviones, b: contaminación por espuma de detergentes no biodegradables en el Rin, c: impacto de una gota de leche. La leche es una emulsión de aceite en agua, d: microfotografía de una emulsión de aceite y agua; e: bisonte de arcilla paleolítico del sur de Francia.

7 y 8. ***Los sistemas dispersos con medio de dispersión gaseo***so (en la mayoría de los casos se trata del aire, Figura 9.2) se reúnen en el concepto general de ***aerosoles.*** A éstos pertenecen las dispersiones del tipo Sól:Gas: ***polvos y particulas pulverulentas*** (dependiendo de su grado de dispersión), y del tipo Líq:Gas: ***nieblas***. Los humos incluyen con frecuencia fases dispersas de ambos tipos, que se denominan ***humoniebla*** o ***smog*** (*smoke & fog)*. Ejemplo de sistema disperso del tipo Sól:Gas son los cirros, y del sistema Líq:Gas, los cúmulos. Este tipo de suspensiones se pueden estudiar al microscopio separando y recogiendo su fase dispersa.



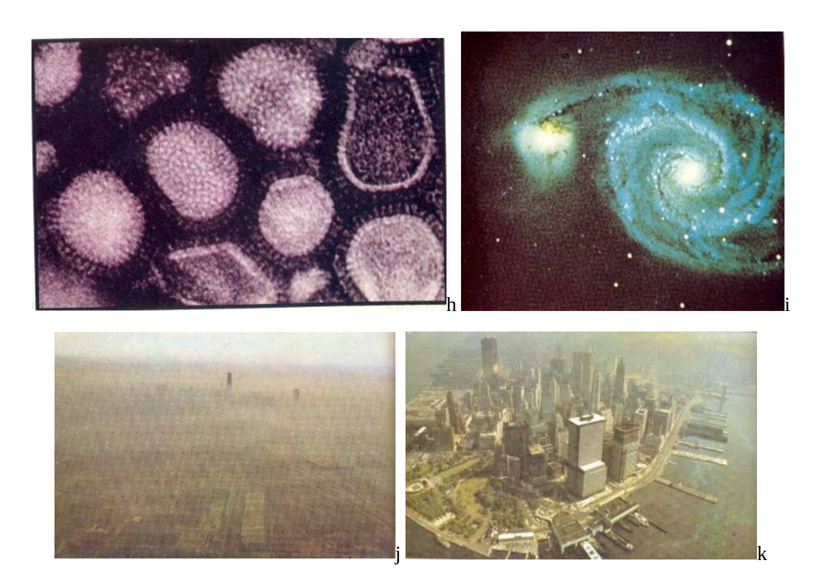
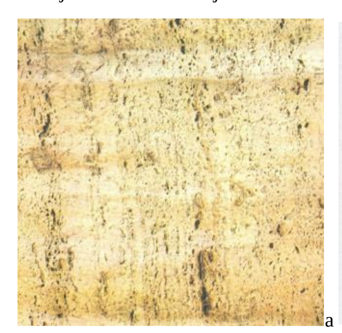


Figura 9.2: diversas suspensiones en gases: a, b: nubes, c: humo volcánico, d: humos coloreados para salvataje, e: humo industrial, f: microfotografía de polvo atmosférico, compuesto de sales marinas, polvo, materia orgánica y humo de origen humano; h: microfotografía electrónica de virus de la gripe; i: nebulosa compuesta en gran parte por polvo interestelar; J: smog en Chicago, k: smog en New York .

1. Un ejemplo clásico del ***sistema disperso del tipo*** $\textit{\textbf{Sól}}_1$***:***$\textit{\textbf{Sól}}_2$ es el llamado vidrio rubí (sol altamente disperso de oro). Al mismo tiempo, este lugar de la tabla está representado con abundancia por todo tipo posible de rocas, materiales de construcción, diversas aleaciones y materias plásticas. (Figura 9.3 e-j). algunas de estas dispersiones pueden ser estudiadas en el microscopio con luz reflejada, pero en general es dificultoso.

4. Pertenecen a las ***dispersiones del tipo Líq:Sól*** (***geles***) terrenos y suelos húmedos, así como tejidos de los organismos vivos estructurados por células. (Figura 9.3 d). en general su estudio óptico cae fuera del objetivo de este trabajo.

7. Las ***dispersiones del tipo Gas:Sól*** son diversos materiales porosos naturales y artificiales: hormigón alveolar, plásticos celulares, diferentes sorbentes y catalizadores. (Figura 9.3 a,b) y su estudio cae fuera del objetivo de este trabajo.


a


b

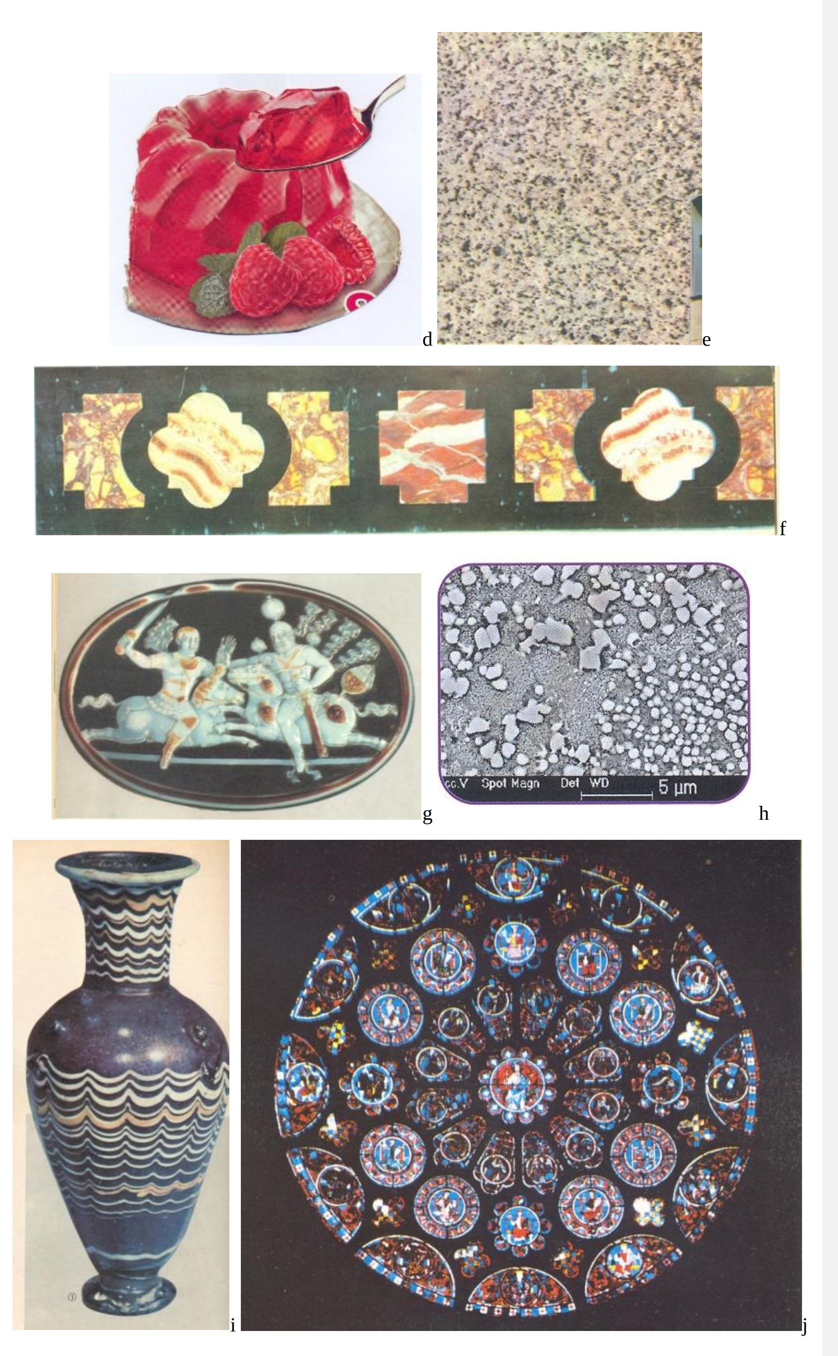


Figura 9.3: Dispersiones en sólidos; Gas en sólido: a: travertino, b: pizza; d: gelatina; sólido en sólido: e, f, g: granito y otras rocas, h: imagen microfotográfica de una aleación, i, j: vidrio coloreado, J. vitral medieval.

8. Un ejemplo del ***sistema disperso del tipo Gas:Líq*** lo representa el líquido que comienza a hervir. Las dispersiones altamente concentradas de este tipo son Ias ***espumas***. (Figura 9.1 a,b). por lo general las espumas son demasiado inestables para ser estudiadas con el microscopio, pero en algunos casos excepcionales se lo puede hacer.

9. Generalmente***, las mezclas de gases son sistemas homogéneos***. No obstante, incluso en este caso es necesario tomar en consideración la microheterogeneidad específica debida a las fluctuaciones de densidad. Precisamente por la existencia de fluctuaciones de densidad y por la dispersión de la luz en éstas se explica el color azul del cielo: si la atmósfera fuese completamente homogénea "ópticamente vacía", el cielo resultaría negro. No son pasibles de estudio microscópico.

Estos ejemplos muestran que el estado de dispersión debe calificarse como el más difundido de la materia: en la naturaleza, en la vida cotidiana, en la tecnología química, en la industria en su totalidad y en la agricultura.

Clasificación de los Sistemas Dispersos

Por el carácter de las interacciones moleculares en la superficie de separación de las fases todos los sistemas dispersos pueden dividirse en dos grandes grupos. Por una parte están los sistemas ***liófilos***, para los cuales es característico un alto grado de afinidad entre la fase dispersa y el medio de dispersión y, consecuentemente, de compensación de los enlaces en la superficie de separación, o sea, un carácter "suave o liso" de la superficie de separación; estos sistemas coloidales, por ejemplo, emulsiones críticas y microemulsiones, pueden formarse espontáneamente y muestran plena estabilidad termodinámica, tanto con respecto a la agregación en macrofases, como con respecto a la dispersión hasta dimensiones moleculares de las partículas. Los cristales líquidos liotrópicos estudiados en los anteriores capítulos son ejemplos de estos sistemas coloidales.

Por otra parte, están los diversos sistemas ***liófobos*** -coloidales y de dispersión gruesa- en los cuales la fase dispersa y el medio de dispersión tienen menor afinidad, y la diferencia entre la composición química y estructura de las fases colindantes se manifiesta en el carácter no compensado de las fuerzas superficiales (en el exceso de energía) en el límite interfasial. Tales sistemas son termodinámicamente inestables y requieren una estabilización especial. A éstos pertenecen todos los aerosoles, espumas, numerosas emulsiones, soles, etc. Entre unos y otros sistemas no se puede trazar una divisoria nítida, razón por la cual se ofrece la posibilidad de analizar un amplio conjunto de estados intermedios.

En este capítulo tratamos con dos sistemas típicamente liófobos, las emulsiones y las suspensiones.

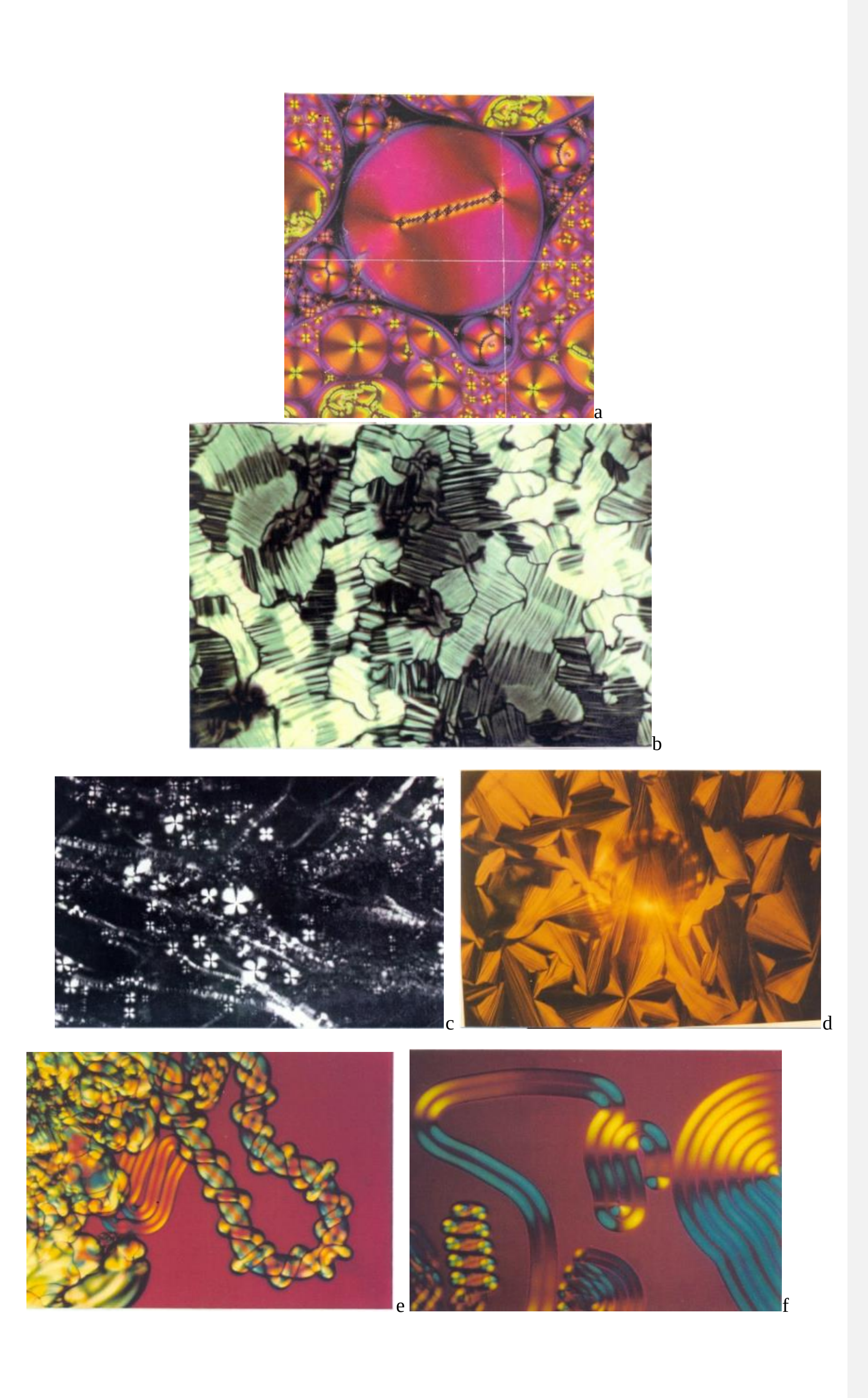
UBICUIDAD DE LOS SISTEMAS DISPERSOS

Los sistemas dispersos están ampliamente presentes en la casi totalidad de la naturaleza: humo, niebla, seres vivos, nubes, muchas aguas naturales, minerales. Vale la pena mirar de cerca sistemas coloidales, palparlos, olerlos (Figura 9.4)



Figura9. 4: ejemplo de dos hermosos sistemas coloidales naturales.

Para apreciar la belleza de algunos otros hay que emplear instrumentos. (Figura 9.5)



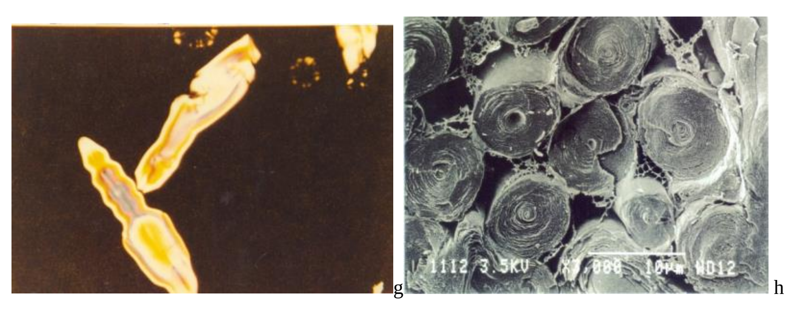


Figura 9.5: Imágenes (texturas) presentadas por cristales líquidos en el microscopio de luz polarizada entre polaroides cruzados (a-g); h: liposomas de cristal líquido laminar, microfotografía electrónica.

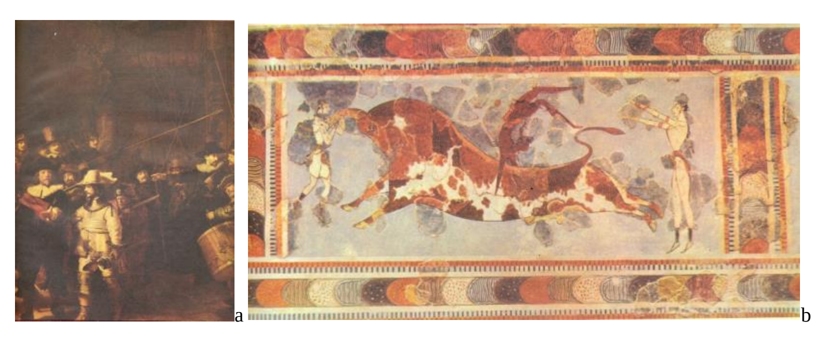
Los coloides están ampliamente presentes en la industria: emulsiones, pastas, cremas, jabones, champúes, detergentes, polvos, perfumes, suspensiones (Figura 9.6, a,b); en alimentos: vegetales, carnes, cremas, manteca, aceites saborizantes, pan, bebidas (Figura 9.6, c-f); limpieza: detergentes, jabón, (Figura 9.6, g,h); y otros: petroquímica: desemulsificación, extracción mejorada del petróleo. Pinturas, tintas, flotación, teñido, materiales compuestos, etc. También están presentes en el arte (Figura 9.7)





l m

Figura-9.6: sistemas coloidales en la industria: a,b: cosmética, c-f: alimentos, g, h: limpieza, i-m: otros productos industriales,



a b

Figura 9.7; a: fragmento de la ronda nocturna de Rembrandt, b: pintura mural micénica.

EMULSIONES

Las dispersiones de líquidos en medios de dispersión líquidos son llamadas ***emulsiones***. A diferencia de otros sistemas liófobos, como las espumas, las emulsiones pueden ser aproximadas a los sistemas coloidales liófilos en equilibrio termodinámico tanto como se quiera, y no siempre se logra trazar una línea divisoria nítida entre las emulsiones liófilas y liófobas.

Otro rasgo específico de las emulsiones es la posibilidad de formar emulsiones de dos tipos: ***la directa,*** en que el medio de dispersión es el líquido más polar (habitualmente, agua), llamada O/W (*oil in water*) **(Figuras 9.8)**, y ***la inversa,*** en que el líquido más polar forma la fase dispersa, llamada W/O (*water in oil*, **Figura 9.9)**. Son posibles también las llamadas ***emulsiones múltiples***, en las cuales el medio de dispersión se ve a su vez dispersado parcialmente en las gotas de fase dispersa. Pueden ser W/O/W o O/W/O (Figura 9.9). En el primer caso, hay gotitas de agua emulsionadas dentro de gotas de aceite que a su vez están emulsionadas en agua como fase continua **(Figuras 9.10, 11 y 9.12).**

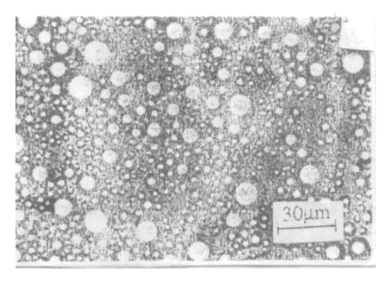


Figura 9.8:.-Emulsión directa (O/W) de xileno en agua, estabilizada con 0,45 % de Tween 40 en la fase acuosa **[1].**

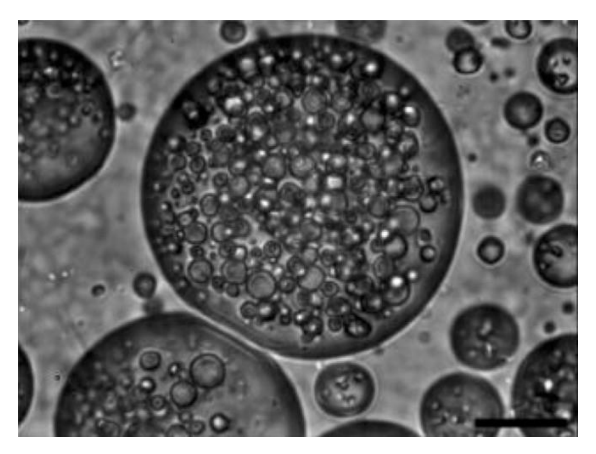


Figura 9.9: gotita de emulsión múltiple.

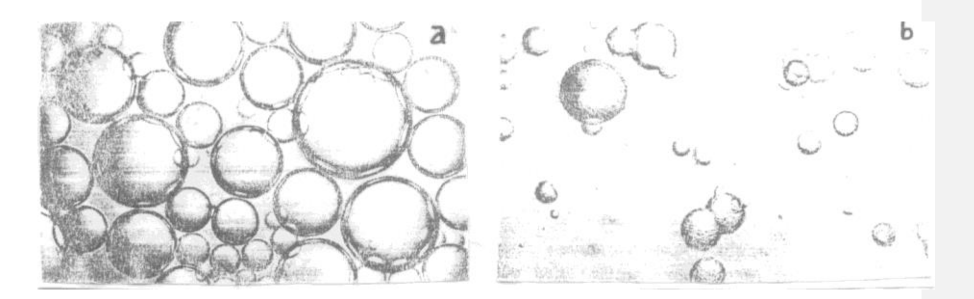


Figura 9.10.-Microfotografías de emulsiones W/O. a) agua en dodecano, b) agua en aceite de girasol. Notar que las gotículas de agua permanecen separadas en decano, mientras que se atraen en aceite de girasol (monolinoleato de glicerol) **[2]**.

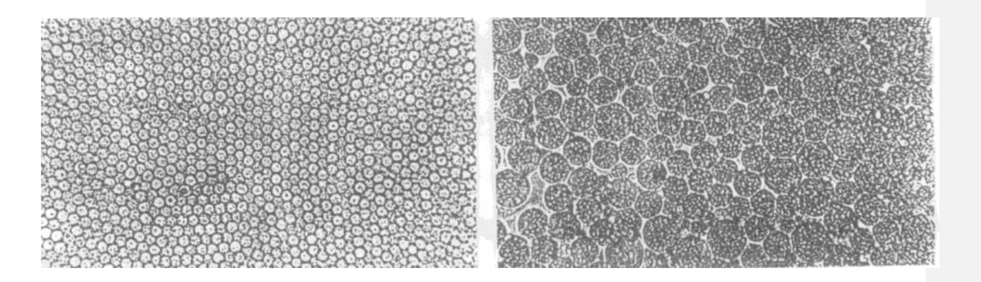


Figura 9.11: Microfotografías de emulsión W/O/W estabilizada con Abil-EM-90 y PHMS-PDMS-52% UPEG-45EO, a) X 200, b) X 500 **[3]**.

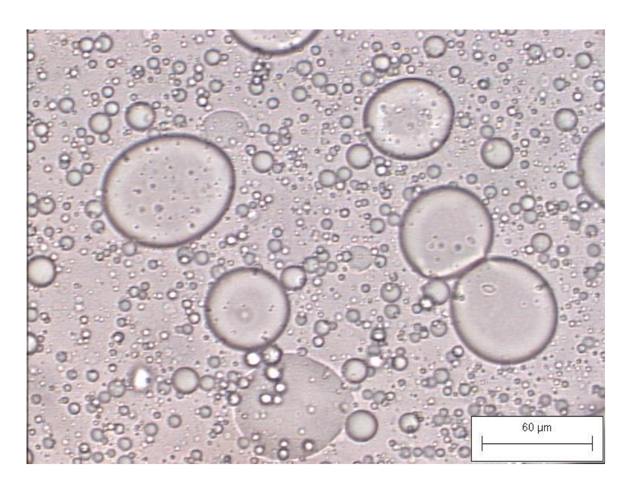


Figura 9.12: Emulsión principalmente O/W con algunas W/O/W estabilizada con un quitosano fosfonado [4].

En determinadas condiciones se observa la ***inversión de fase en las emulsiones*** cuando una emulsión de un dado tipo, por la introducción de cualquier reactivo o mediante un cambio de las condiciones, se transforma en emulsión de tipo inverso. El tipo de emulsión se puede determinar, por ejemplo, basándose en su conductividad eléctrica (si el medio de dispersión es acuoso la conductividad eléctrica es muchos órdenes de magnitud mayor que la de las emulsiones inversas); así como por la capacidad de mezclarse con solventes polares y no polares o de disolver colorantes polares y no polares. También se diferencian emulsiones diluidas (hasta varios tantos por ciento de fase dispersa por el volumen) y emulsiones concentradas, incluyendo las de alta concentración (más del 70 % de fase dispersa). Estas últimas por su estructura y propiedades son semejantes a las espumas, razón por la cual se denominan a veces emulsiones espumoides (semejantes a las espumas).

Un representante importantísimo de las emulsiones inversas naturales es el petróleo crudo, que es una emulsión que contiene hasta 50 a 60 % de agua fuertemente salina y estabilizada en un grado muy intenso por sustancias tensioactivas naturales, sólidos y resinas; la destrucción de esta emulsión constituye la primera etapa -y bastante difícil- de refinación del petróleo.

Las emulsiones tienen una amplia aplicación en la técnica y en la tecnología química: se trata de los procesos de elaboración mecánica con empleo de líquidos emulsivos lubricantes enfriadores (emulsiones de corte de máquinas herramientas), de polimerización en emulsión, de transformación y obtención de productos alimenticios (leche, mantequilla, margarina) y de preparados farmacéuticos, entre otros.

Estabilidad

Una emulsión es un sistema metaestable (ver **figura 9.13**). Su estabilidad depende, entre otras cosas, del tamaño de los glóbulos dispersos, de la diferencia de densidad entre las fases y de la tensión interfacial. Cuanto más pequeños son los glóbulos de la fase dispersa, mayor es el área interfacial y mayor la energía almacenada en dicha interfase, razón por la cual es conveniente reducir la tensión interfacial.

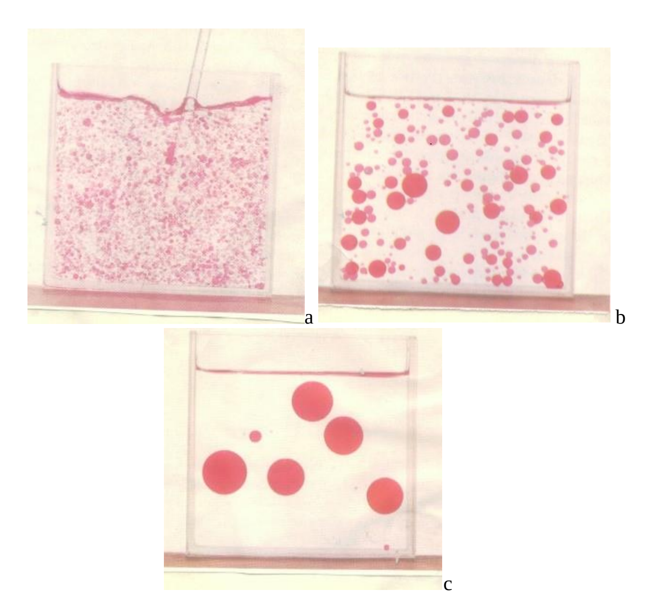


Figura 9.13: Un líquido puede ser dispersado por agitación, en otro líquido en el cual es insoluble (a,b). Sin embargo, los pequeños glóbulos formados se vuelven a agrupar rápidamente © para reducir el área de la interfase, y eventualmente separarse en dos capas. Si se agrega un emulgente, la emulsión puede ser estabilizada.

Un factor importante en la estabilidad de las emulsiones es la distribución de tamaños, en particular, la existencia de glóbulos muy grandes que actúan como centros de agrupación y destilación isotérmica (Figura 9.14)

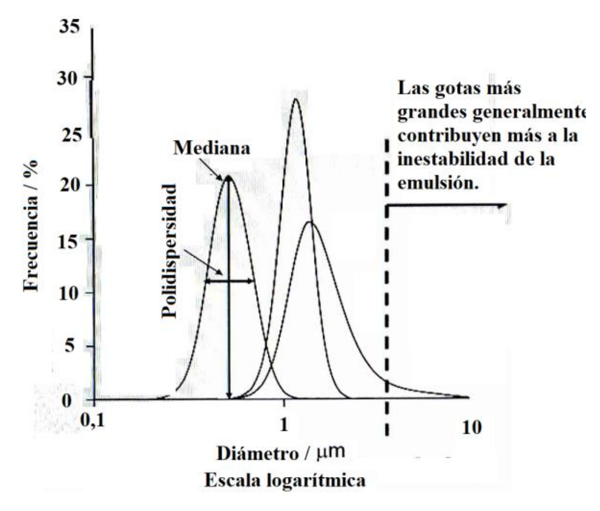


Figura 9.14: Distribución típica de tamaños de partículas en una emulsión myltimodal. El eje de las abscisas representa el diámetro de partículas en micrómetros y en la ordenadas el porcentaje sobre el total de partículas que tienen un tamaño determinado.

Cuanto mayor es la diferencia de densidad y el tamaño de las gotas, más rápidamente se separarán los componentes. También, la estabilidad está relacionada con la proporción entre glóbulos grandes y pequeños. Los grandes sirven como centros de nucleación para los pequeños, por destilación isotérmica y coagulación ortocinética. Por eso las emulsiones monodispersas[21] son más estables que las polidispersas. Las grandes variaciones de tamaño de glóbulos se eliminan por medio de la homogeneización de la emulsión, forzándola a través de finos orificios. Este método es usado para retardar la formación de crema en la leche.

Cuanto más pequeños son los glóbulos, mayor es el área interfacial. Por ejemplo, un centímetro cúbico de sustancia, subdividido en $2x10^{15}$ glóbulos de 10^{-5} cm de diámetro, tiene un área interfacial de $6x10^5$ cm^2 (¡60 m^2!). El trabajo empleado en producir las gotículas se almacena como energía libre de Gibbs superficial:

$$\Delta G = \sigma_i . A \qquad (9.1)$$

donde σ_i es la tensión interfacial y A el área interfacial. La tensión interfacial entre agua y aceite es aproximadamente de 23 mN/m. En presencia de un agente tensioactivo usado como agente emulsificante, esta tensión es reducida a 5 mN/m o menos, es decir, el trabajo necesario para alcanzar la dispersión es un sexto o menos (puede llegar a ser del orden de 10^{-3} mN/m en el caso de tensiones ultrabajas) del requerido sin emulsificante, y consecuentemente también se reduce la energía superficial almacenada. La cantidad de energía involucrada puede conocerse sabiendo que para dispersar 1 mL de aceite de oliva en gotículas de 5 μm de diámetro en 10 mL de agua se necesitan 0,025 J, sin considerar otros trabajos como p.ej. poner en movimiento los líquidos y las pérdidas por viscosidad y calor. Con un buen emulsionante, que baje la tensión interfacial de 22,9 a 3 mN/m, este trabajo se reduce a 0,0036 J **[5]**

La formación de emulsiones liófobas se realiza en presencia de sustancias tensioactivas, que en este caso se llaman emulsificadores o emulgentes.

Sin embargo, Garti y Katz **[6]** informaron que en el 96 % del emulsificante es adsorbido sobre la superficie del lípido emulsificado, concluyendo los autores que los datos de tensión interfacial no deben ser usados para estimar la estabilidad de la emulsión. Aseguran que la reducción de la tensión interfacial es sólo uno de los cambios introducidos en la interfase por los emulsificantes adsorbidos, y que ésta causa algún tipo de heterogeneidad que produce la estabilidad de la emulsión. Friberg **[7]** proveyó evidencia de que es la película interfacial la que es critica para la estabilidad de la emulsión. La razón para esta prácticamente exhaustiva extracción del emulsificante por la interfase, es la gran área interfacial generado al crearse pequeñas partículas. Esto causa un significativo descenso de la concentración del emulsificante en la fase acuosa **[8]**.

Al acumularse el emulsificador en la interfase, los glóbulos adquieren una carga eléctrica que los hace repelerse mutuamente, en el caso de emulsificantes iónicos, y una gruesa capa de hidratación que impide que las superficies hidrofóbicas de dos glóbulos se toquen y puedan unirse, además de adsorber iones que dan carga a la superficie, en el caso de emulgentes no iónicos. Los glóbulos de grasa en la leche, por ejemplo, están protegidos por una fina membrana de estructura compleja que actúa como una pantalla protectora mecánica. La cantidad de emulgente requerida para la producción de una emulsión estable depende del área superficial de los glóbulos que debe ser cubierta por una película de anfifilo, es decir, cuanto más fina es la emulsión, más agente tensioactivo será necesario para estabilizarla.

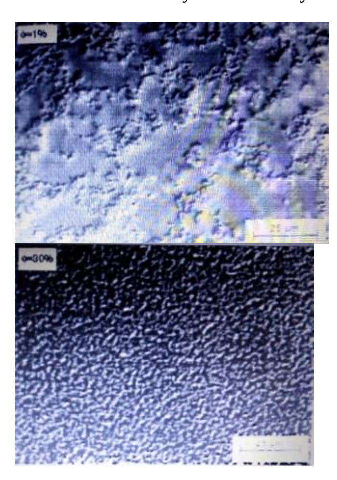
La estabilidad de la emulsión será influenciada por el movimiento térmico de los glóbulos dispersos, que pueden moverse más o menos libremente en la fase continua y colisionar constantemente entre si. En casos ideales, rebotan y permanecen intactos. Pero cuando la energía cinética es mucha, se pueden romper las capas protectoras y formarse glóbulos más grandes, que en virtud de tener menos energía libre de Gibbs que los más pequeños, actúan como centros de nucleación.

Cualquier situación que restrinja los movimientos de los glóbulos de la fase dispersa hará entonces más estable la emulsión. Dentro de ciertos límites, esto se refiere también a la temperatura. Cuanto más baja, menor será la energía cinética de los glóbulos de la fase dispersa. También ayuda el agregado de

[21] Monodispersa significa que el amaño de todas las partículas es el mismo, y polidispersas, que el tamaño de las partículas está distribuido en un intervalo más o menos amplio.

sustancias que aumenten la viscosidad de la fase continua, lo que hará que los glóbulos se muevan más lentamente en ella. También, cuanto mayores sean los glóbulos, más lentamente se moverán.

Cuando las interacciones atractivas entre gotitas suben rápidamente por encima de varios k_BT, la emulsión se transforma en un gel. Esto se ve en la Figura 9.15, donde las interacciones atractivas intergotitas se debe a la adhesión entre las monocapas de surfactante. Bajando la temperatura unas pocas decenas de grados la atracción cambia rápidamente a más de $100k_BT$ y se forma el gel de racimos aproximadamente iguales que crecen a través de un mecanismo de agregación de racimos por difusión limitada [10-12]. Si se está produciendo una emulsión para ser usada en climas fríos, esta posibilidad debe ser tenida en cuente y se debe ensayar.



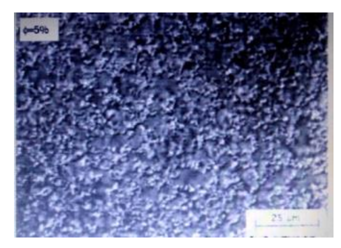


Figura 9.15: fotomicrografía de geles de emulsión a diferentes fracciones en volumen. La adhesión de las interfases es alcanzada por rápida disminución de la temperatura en prrsencia de aproximadamente 0,5 M de NaCl. La estabilidad fue provista por SDS. [9]

En resumen, los factores que afectan la estabilidad de las emulsiones son:

1) La naturaleza física de la película interfacial.
2) La existencia de barreras eléctricas o estéricas en las gotas.
3) La viscosidad de la fase continua.
4) La distribución de tamaños de las partículas.
5) La razón de volúmenes de las fases.
6) La temperatura.

Preservación de emulsiones con hidrocoloides

Las emulsiones cosméticas y las formulaciones de cremas poseen una variedad de ingredientes que colectivamente forman excelentes sustratos para el crecimiento microbiano, por lo que deben incluirse preservantes apropiados. La actividad de éstos está controlada por su concentración, el coeficiente de partición entre el agua y el aceite, la razón de volúmenes de fases, temperatura, pH y el grado de interacción con el emulsificante. Han sido desarrolladas diferentes teorías para dar cuenta de la naturaleza de la inactivación de los preservantes en presencia de hidrocoloides, pero generalmente se concuerda en que la actividad antimicrobiana depende de la concentración del preservante libre en la fase acuosa **[13, 14]**. Si los hidrocoloides reducen efectivamente la eficacia del preservante, la concentración necesaria de éste en la fase acuosa puede ser mayor que la teóricamente eficaz.

Existen informes de la unión de preservantes a diversos hidrocoloides, incluyendo acacia **[15]**, tragacanto **[15, 16]**, metilcelulosa **[17-21]**, gelatina **[20]**, polivinilpirrolidona **[17, 20.-22]** y carboximetilcelulosa **[20]**.

La reducción de la actividad de un preservante (ej. metil-parahidroxibenzoato) es más marcada en el caso de mucílagos de acacia o metilcelulosa y mucho menos significativa en el caso de tragacanto y alcohol polivinílico **[15]**. El grado de interacción depende de la naturaleza iónica o no iónica de los preservantes. Los enlaces de hidrógeno e hidrofóbico parecen ser los más importantes responsables de la formación de complejos **[17]**. Otros autores sugieren la existencia de complejos tanto solubles como insolubles entre los hidrocoloides y los preservantes **[19]**. Aunque el grado de unión es en muchos casos menor que el que ocurre con surfactantes no iónicos, se requieren cantidades mayores de preservantes con hidrocoloides.

Algunos hidrocoloides son frecuentemente en si mismos un medio favorable al crecimiento microbiano. Aunque algunos hidrocoloides sintéticos o modificados son menos susceptibles a la acción microbiana que los de origen vegetal, sus emulsiones deben ser preservadas también.

Así, muchos factores que influencian el grado de interacción entre el preservante y los hidrocoloides pueden dar cuenta de comportamiento de algunos preservantes en formulaciones finales que han sido predichas a partir de ensayos de laboratorio. Consecuentemente, la concentración óptima a ser empleada puede ser determinada mejor a través de un ensayo microbiano de la formulación completa **[23].**

Efecto del tipo de emulgente

El papel del agente emulsionante para asegurar una alta estabilidad de la emulsión de uno u otro tipo depende de la estructura de las moléculas del emulgente y de su energía de interacción con cada una de las dos fases.

En forma simplificada, la forma de la molécula puede inducir estéricamente una u otra forma de emulsión. Así, una molécula de detergente iónico con una sola cola hidrocarbonada, con un grupo polar voluminoso, hidratado y rodeado de una gruesa atmósfera iónica, favorece superficies curvas en las que el grupo polar esté en el lado convexo, de modo que favorecerá la formación de emulsiones O/W. La reducción del volumen del grupo polar, por deshidratación, agregado de sales (que reducen el tamaño de la atmósfera iónica) o agregado de contraiones polivalentes, puede modificar esta situación e invertir la emulsión o destruirla (Figura 16).

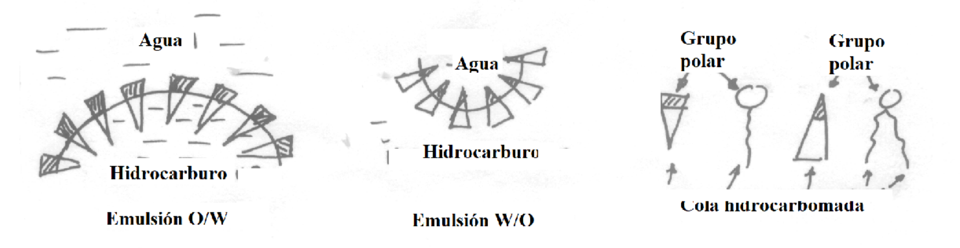


Figura 9.16 : Explicación de la teoría de la cuña orientada, de acuerdo con la cual las emulsiones directas de aceite en agua se forman al introducir en el sistema moléculas de sustancia tensioactiva con el grupo polar fuertemente hidratado (voluminoso) y con la parte hidrófoba moderadamente desarrollada (por ejemplo, oleato de sodio). De acuerdo con estas ideas, las emulsiones inversas se estabilizan por moléculas de sustancia tensioactiva con el grupo polar débilmente hidratado ("pequeño") y con la parte hidrocarbonada fuertemente desarrollada y que contiene, de modo preferente, dos o tres cadenas hidro-carbonadas, como en el caso de los jabones de los metales polivalentes y los surfactantes de dos colas.

Los surfactantes con grupos polares poco voluminosos, y con dos o más colas hidrocarbonadas, lineales o ramificadas, tienen estéricamente mas facilidad de acomodarse en superficies curvas con los grupos polares en el lado cóncavo, es decir, tienden a formar emulsiones W/O. Un jabón común, tratado con un catión polivalente, se transforma en una estructura parecida a esta última; p.ej., un jabón de aluminio tiene un grupo polar $(COO)_3Al$ y tres colas hidrocarbonadas.

Por ejemplo, el poder emulsionante del colesterol, esterol y esteroles en general, depende de la distribución espacial de los grupos hidroxilo. Solamente los esteroles y esteroides que precipitan con digitonina actúan como emulsionantes y siempre forman emulsiones W/O. Este factor de precipitabilidad con digitonina parece estar limitado por la solubilidad en la fase hidrocarbonada. Parece que incluso los ácidos biliares, por ejemplo el hidroxicolánico, o los alcoholes de diterpeno, como el lanosterol, son agentes emulsionantes eficaces hasta el punto en que son precipitados **[23]**. Esto está relacionado con el poder emulsionante de la lanolina, una mezcla compleja en la cual el material con mayor poder emulsionante son los alcoholes de la serie α,β glicol. La medida del poder emulsionante del colesterol y el isocolesterol lleva al resultado interesante de que este último compuesto es un agente eficaz sólo en el intervalo de concentraciones de 2 a 4 %. A otras concentraciones en realidad disminuye el poder emulsionante de otros alcoholes con los que se puede mezclar **[24]**.

La regla de Bankroft da una idea de la importancia de la energía de interacción entre el anfifilo y las dos fases, al establecer que por lo general, la fase en la cual es más soluble el emulgente resulta ser la fase continua. Por eso, la adición de alcoholes de cadena larga, al hacer más hidrofóbica la mezcla jabón/alcohol, puede invertir una emulsión O/W en W/O. }

Estabilización con polvos

La tendencia de la fase más afín a la sustancia estabilizadora a transformarse en el medio de dispersión se manifiesta claramente en emulsiones estabilizadas con polvos de dispersión fina. Este fenómeno se presenta cuando la humectación selectiva del polvo es limitada, es decir, para un ángulo de contacto mayor que cero pero menor que 180°.

En esta situación, los polvos estabilizan las gotículas de aquella fase cuya humectación selectiva es peor, en tanto que la que lo moja mejor es la fase continua. (Figura 9.17) El análisis general de los sólidos como emulgentes fue realizado por Bennister, King y Thomas **[25]** y por Mukerjee y Srivastava **[26]**. Las causas de la estabilización se ven en la **figura 9.17.**

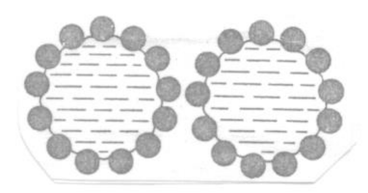


Figura 9.17: Estabilización de emulsiones por medio de polvos.

En el caso de gotas de agua cubiertas de polvo hidrófobo, p.ej. carbón, suspendidas en un medio oleoso, el agua se desaloja de las capas intercaladas entre las partículas debido al carácter hidrofóbico del carbón, y durante el choque entre dos gotas suspendidas, las gotas de agua no pueden entrar en contacto directo debido a la barrera mecánica de partículas de carbón, y por consiguiente no pueden coalescer. Similarmente, un polvo hidrofílico, p.ej. tiza, protege con una especie de coraza al aceite, y no permite que gotas de aceite en suspensión en agua entren en contacto y coalezcan.

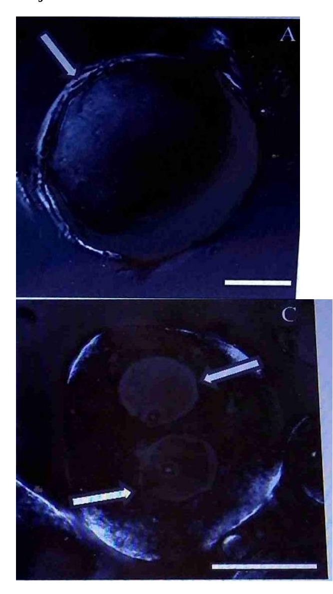
Las emulsiones estabilizadas por partículas fueron inicialmente estudiadas a comienzos del siglo XX por Ramsden [27] y Pickering [28]. El término “Pickering” se usa actualmente para referirse a emulsiones estabilizadas por barreras mecánicas contra la coalescencia entre partículas y separación de fases, tanto en emulsiones O/W, W/O como en emulsiones múltiples [29-31].

A partir de 2011 las emulsions Pickering han recibido un creciente interés tanto teórico como práctico, por ejemplo nuevos materiales como mármol líquido, agua seca, coloidosomas, etc., y su posible uso en encapsulación y dosificación de drogas y compuestos bioactivos.

Como en otros tipos de emulsiones, se puede obtener mucha información sobre este tipo de emulsiones mediante microscopia óptica. Las emulsiones del Tipo I son las más communes en emulsiones estabilizadas con sólidos del tipo comestible. Usualmente involucra la directa solidificación interfasial de monocapas o multicapas de surfactante (Figura 9.18 A). un tipo de estabilización se suele manifestar en imágenes de microscopía con luz polarizada como anillos cristalinos blancos alrededor de las gotitas dispersas [33]. El uso de placas de retardación puede resaltar mejor la capa cristalina. Frecuentemente resulta de la solidificación directa de surfactantes oleosolubles de alto punto de fusión en la interfase agua-aceite durante el enfriamiento post-homogenización de emulsiones W/O. las cáscaras cristalinas resultantes consisten en mono o multicapas sinterizadas con espesores que van del nm a unos pocos µm

Las emulsiones Tipo II resultan de la presencia de nano- o micropartículas adsorbidas sobre la interfase (Figura 9.18 B) [34]. Se usan muchos materiales para estabilizar este tipo de emulsiones, incluyendo partículas inorgánica y sintéticas como sílice hidrofobizadaahumada [35], sílice y titania hidrofobizada [36] y copolímeros dibloques [37]. En emulsiones comestibles se usaron partículas basadas en almidón [38, 39],, celulosa [40, 41], flsvonoides [42] y esporas [43]. Dependiendo de la afinidad de las partículas se pueden obtener emulsiones O/W o W/O. Como muchos de estos materiales son birrefringentes es posible detectarlos con microscopio de luz polarizada.

Las emulsiones con estabilización Tipo III consiste en una capa cristalina mucho más gruesa que el diámetro de la correspondiente gotita (Figura 18 C). Este tipo de cristalización interfasial tiene lugar bajo flujo rotatorio confinado dentro de un micro hueco (< 1 mm), como en reópmetros comerciales [44].



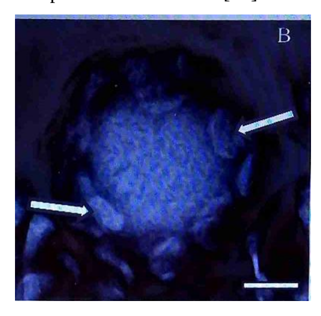


Figura 9.18: diferentes tipos de estabilización por sólidos de emulsiones comestibles.(A) Tipo I, fotomicrografía de luz polarizada de una gota de agua rodeada de una multicapa cristalina de monoestearato de glicerol. La flecha muestra a la capa de lípido interfasialmente cristalizado de espesor < 5 µm. La barra representa 10 µm. (B) Tipo II: microfotografía electrónica de transmisión de una nanogota de aceite parcialmente cubierta por nano partículas lipídicas sólidas. Las flechas muestran las nanopartículaa adsorbidas. La barra indica 50 nm. (C) Tipo III: fotomicrografía de luz polarizada de gotitas de agua rodeadas de una cáscara cristalina de grasa hidrogenada de canola luego de una cristalización bajo flujo microconfinado. Las flechas apuntan a gotitas englobadas por una cáscara de 10–20 µm de espesor. La barra indica 25 µm. Notar wque en las fotos las barras de tamaño son diferentes [32].

Entre los polvos utilizados para emulsionar están óxidos o sales básicas de metales, negro de humo, sílice en polvo y diferentes arcillas, especialmente bentonita.

La estabilización de las emulsiones por polvos se puede considerar como un ejemplo de la barrera mecánica como factor estabilizante de emulsiones.

King **[45]** encontró que las emulsiones estabilizadas con hidróxidos u óxidos gelatinosos inorgánicos metálicos se pueden mejorar por la adición de una pequeña cantidad de material tensioactivo.

Mukerjee y Barthwal **[46]** investigaron la estabilidad de emulsiones estabilizadas con hidróxido de aluminio o con bentonita, junto con diferentes cantidades de gelatina, goma de acacia u oleato sódico. La estabilidad se midió en términos de disminución del área específica (esto es, área de interfase por gramo de aceite) determinada a partir de mediciones microscópicas de tamaño de partículas. Empleando este criterio llegaron a la conclusión de que la adición de 0,05 % de oleato sódico o 0,5 % de gelatina al hidróxido de aluminio aumentan a la estabilidad. Las emulsiones de keroseno en agua se estabilizan por alúmina hidratada y bentonita en presencia de 0,02 % de oleato de sodio **[47]**. Mukerjee y Srivastava **[48]** llegaron a conclusión de que emulsiones de aceite de oliva estabilizadas por sólidos eran más estables cuando el oleato se formaba *"in situ"* con los cationes del sólido y el ácido oleico libre disuelto en el aceite.

Las emulsiones de aceite de parafina estabilizadas con carbonato de calcio, dióxido de titanio y sílice son estables cuando la proporción de carbonato de calcio es de un 2,5 %, o la de dióxido de titanio del 15 %. No se forman emulsiones estables con sílice **[49]**.

La película interfacial en emulsiones estabilizadas por sólidos varía su espesor entre $5{,}94x10^{-7}$ y $4{,}04x10^{-6}$ cm. No hay conexión aparente entre el espesor de la película y la estabilidad de la emulsión **[50]**.

En la **Figura 9.19** puede verse cómo las partículas de polvo (en este caso grasa) se sitúan en la superficie de una gota de agua estabilizando una emulsión W/O.



Figura 9.19: Microfotografía electrónica de una emulsión W/O estabilizada por partículas de grasa, situadas en la interfase. Amplificación original X 20000 **[51]**.

Muchos polvos que estabilizan emulsiones pueden ser transparentres a la luz común y pasar desapercibidos en un examen microscópico, pero pueden ser puestos en evidencia en un examen con luz polarizada.

Estabilización con microemulsión

Una naturaleza similar a la estabilización con polvos tiene la estabilización de gotas grandes de emulsión por gotículas de microemulsión, la cual puede formarse durante el proceso de transferencia de la sustancia tensioactiva de una a otra fase del sistema, a través de una interfase de baja tensión interfacial (Figura 9.20).

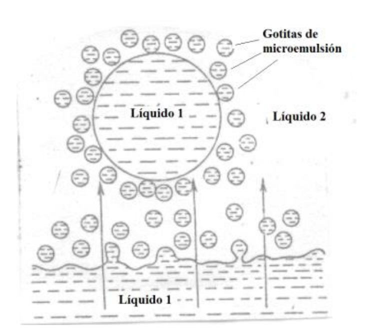


Figura 9.20: Formación y acción estabilizadora de emulsiones por gotículas de microemulsión.

Relación entre la estructura del anfifilo y su comportamiento emulsificante.

La correlación entre la estructura química del anfifilo emulsificante y su capacidad de emulsificación es complicada debido a que las fases acuosas y oleicas son de composición variable. Además, la concentración a la cual se usa el agente tensioactivo determina no solo su poder emulsificante, sino además el tipo de emulsión.

En general, para que un anfifilo actúe como un emulsificante, debe cumplir con las siguientes condiciones:

1) Debe mostrar alta actividad interfacial y producir tensiones interfaciales bajas en el sistema en que es usado.

2) Ya sea por si mismo o con otras moléculas adsorbidas, debe formar una película interfacial condensada, debido a las interacciones laterales entre las moléculas que forman la película.

3) Debe migrar a la interfase a una velocidad tal que la tensión interfacial es reducida a valores bajos en el tiempo en el cual se forma la emulsión.

Guías generales

1) Los agentes emulsificantes que son solubles preferencialmente en aceite producen emulsiones W/O.
2) Los agentes emulsificantes que son solubles preferentemente en agua producen emulsiones O/W.
3) Una mezcla de un anfifilo preferentemente soluble en aceite y otro preferencialmente soluble en agua, a menudo producen emulsiones mejores y más estables que los anfifilos individuales.
4) Cuanto más polar es la fase oleica, mas hidrofílico debe ser el emulsificante, cuento menos polar es el aceite a ser emulsificado, más hidrofóbico debe ser el anfifilo.

Muchas formulaciones de las emulsiones que se utilizan comercialmente, contienen polímeros de alto peso molecular y solubles en agua (biopolímeros o hidrocoloides) y partículas coloidales. En muchas aplicaciones, los polímeros son utilizados como espesantes para modificar la reología de la fase continua [52]. En algunos casos los polímeros forman una estructura gelatinosa debido a la asociación o entrecruzamiento de las largas cadenas de los polímeros formando una red tridimensional en la fase continua inmobilizando la fase dispersa [53]. El efecto espesante obliga a las gotas dispersas a permanecer suspendidos en el medio y por lo tanto se suprime la sedimentación de las mismas. Sin embargo, algunos polímeros no se adsorben en la interfase de la emulsión y por lo tanto no previenen la coalescencia de las gotas por este mecanismo. La mayoría de los polímeros hidrófilos solubles en agua, como los polisacáridos,

no son tensioactivos interfase agua-aceite [54]. La Figura 9.21 muestra micrografías de Φ = 0,20 de metil-ciclohexano en agua estabilizado por solución de SDS 20 mM. En (a) no se añadido ningún polímero a la emulsión y las gotas aparecen bien distribuidas, mientras que en (b), se añadió 0,01.% en peso de κ-carraginato a la fase continua acuosa. La adición del biopolímero provoca la agregación de las gotas de metilciclohexano. Los polímeros de alto peso molecular se añaden a las emulsiones para mejorar la estabilidad de las emulsiones, pero existen casos en que cuando la concentración del polímero es muy baja, las gotas de agregan mediante el mecanismo de depleción por floculación.[56].

Situaciones parecidas se observan al tratar suspensiones con polímeros, lo que se usa por ejemplo, para clarificar aguas.



Figura 9.21: Efecto de la concentración de carraginato en emulsiones de Φ = 0,20 de metilciclohexano en agua estabilizadas con 20 mM de SDS. a) [κ-carraginato] = 0 wt% y b) [κ-carraginato] = 0,01 % en peso [55].

Compatibilidad del emulgente con el empleo de la emulsión.

Otra cosa que debe tenerse en cuenta es la compatibilidad del emulgente con el uso que se dará a la emulsión. Así, si la emulsión debe ser usada en sustancias a ser ingeridas, como alimentos, jarabes, etc., evidentemente el emulgente debe ser inocuo, preferentemente de buen sabor y olor, o ninguno, y no debe ser irritante. Hay una buena cantidad de éstos, que se usan en la industria alimentaria, como proteínas, metil celulosa, alginato de propilén glicol, glicéridos, ésteres ácidos de monoglicéridos, ésteres de ácidos grasos y sorbitán y sus derivados polioxietilénicos y lecitina. La mayoría de estos actúan por estabilización estérica.

Así, las proteínas, uno de los mas usados emulgentes, forman una película alrededor de la superficie de las gotículas de aceite para dar emulsiones O/W estables. El procedimiento por el cual actúa la proteína es el siguiente:

1) la proteína nativa migra a la interfase por difusión,

2) penetra la interfase y

3) se reacomoda para alcanzar la energía mínima.

El paso 1 es un proceso de difusión, de modo que las variables tales como la temperatura, pH, forma de la proteína y viscosidad del medio lo afectarán. En el paso 2, la molécula de proteína llega a la interfase agua/aceite y causa una reducción de tensión interfacial. Como regla general, la tensión interfacial debe reducirse a unos 10 mN/m para que se produzca la emulsificación. Luego de eso, se produce un lento cambio de la tensión interfacial con el tiempo, a consecuencia del reacomodamiento de las moléculas de proteína en la superficie. Este reacomodamiento es mas rápido cuando las proteínas son flexibles, como caseína, más lento con proteínas rígidas y globulares como lisozima.

Las proteínas globulares tienden a formar películas más cohesivas que las flexibles, dando entonces mayor estabilidad a las mismas. Debe tenerse en cuenta trabajar lejos del punto isoeléctrico de las proteínas, para evitar la coalescencia de las emulsiones estabilizadas por ellas. Las capas interfaciales deben ser lo más gruesas, hidratadas y eléctricamente cargadas que sea posible.

Preservantes

Las emulsiones tienen la capacidad de soportar una floreciente población de microorganismos. La combinación de emulsificadores de cadena larga, aditivos y un medio húmedo proveen un medio ideal para el crecimiento de colonias bacterianas tanto aeróbicas como anaeróbicas. El crecimiento de microorganismos rápidamente puede volver a la emulsión antiestética o inútil. Si el emulsificante es el principal alimento para las bacterias, la emulsión pronto se separará en dos fases.

La emulsión debe ser protegida contra tres formas de degradación: crecimiento de moho, crecimiento de bacterias y oxidación.

Para producirse el enmohecimiento, debe presentarse la combinación de acceso de aire, fuentes de nutrientes de carbono y nitrógeno y humedad. Mientras que los mohos pueden sobrevivir en un amplio intervalo de pH, las bacterias son destruidas por medios ácidos o básicos, pero pueden sobrevivir sin aire. Los aceites y grasas en la emulsión pueden oxidarse y enranciarse.

Los materiales para controlar el crecimiento de mohos, hongos y bacterias se denominan fungistáticos y bacteriostáticos. Los que los matan son fungicidas y bactericidas. Algunos de estos agentes más comunes son: ácido benzoico, ácido salicílico, ácido sórbico, benzoatos, p-hidroxibenzoatos, sales enilmercúricas, fenoles, compuestos de amonio cuaternario, hexaclorofeno y diclorofeno.

Los siguientes materiales son antioxidantes efectivos permitidos para alimentos: hidroxianilos butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT), lecitina, resina de guayaco, propilgalato, tocoferoles, trihidroxibutirofenona, ácido nor-dihidroguayarético, ácido tiodipropiónico, ácido ascórbico, ascorbil palmitato, citrato de monoisopropilo, dilauriltio-dipropionato, diestearildiodipropionato.

Las emulsiones a usar en alimentos, cosmética o farmacia sufren problemas adicionales de preservación. Esos productos deben poseer altos estándares de preservación, pero debido a su toxicidad los preservantes más efectivos frecuentemente no se pueden usar.

Las emulsiones de anfifilos no iónicos presentan otros problemas. Debido a que son generalmente neutros, el crecimiento de las bacterias puede volverse importante. Además, muchos emulgentes no iónicos reducen la efectividad de preservantes tales como fenoles y compuestos de amonio cuaternario.

Aunque hay procedimientos acelerados para evaluar el tipo y concentración del preservante, el envejecimiento del producto en su empaque final es el procedimiento universal. La adición del preservante apropiado no sustituye los procedimientos sanitarios en la selección y uso de los componentes de la emulsión. Generalmente, se suele agregar por rutina a las emulsiones un 0,1 a 0,2 % de un preservante tal como ácido sórbico, benzoico o fenoles, para una protección mínima bacteriostática.

La presencia incipiente de hongos, mohos y bacterias puede ser detectada mediante observación microscópica.

Concentración

Además de la forma en que se encuentran distribuidos los tamaños de gota en una emulsión, la cantidad total de fase dispersa presente ha de tener algunos efectos en los diferentes aspectos físicos, como podría ser la concentración del estabilizante. Tales efectos se discuten mejor en términos del parámetro físico implicado, pero este es un punto conveniente para decir algo sobre los métodos de concentración definidos.

Son de interés dos términos separados de concentración. EI primero de éstos se refiere a las cantidades relativas de las dos fases que forman la emulsión. Mientras que se puede emplear cualquier sistema de concentración, por ejemplo, peso porcentual, molaridad (para sustancias puras), etc., para el caso de las fases dispersas una medida adecuada de la concentración es el volumen por ciento o fracción de volumen de la fase dispersa o interna. Esto es verdad especialmente cuando se discuten problemas que se relacionan con la viscosidad y la inversión.

Durante la formulación de emulsiones una de las condiciones es frecuentemente el tamaño de las gotículas. La cantidad de emulsificante influirá frecuentemente en el tamaño de las gotas obtenidas, y esto se suele controlar por microscopia óptica. Como ejemplo está las **Figuras 9.22,**.,9.23 y 9.24.

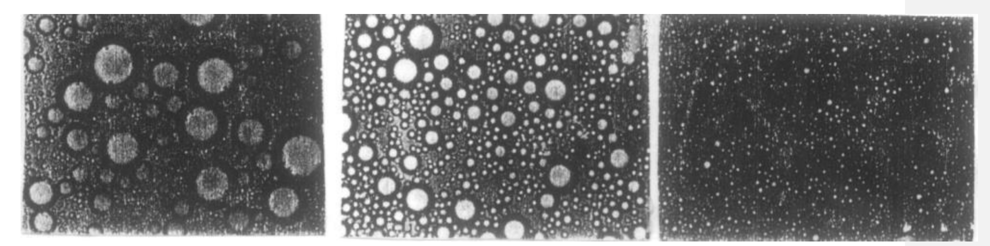


Figura 9.22.-Microfotografías de una emulsión O/W de xileno estabilizada con Tween 40. Las concentraciones del surfactante en el agua fueron a) 0,45 %, b) 1,5 % y c) 5 %. Obsérvese la disminución del tamaño de las gotitas al aumentar la concentración del surfactante, manteniendo todas las otras condiciones iguales **[57]**.

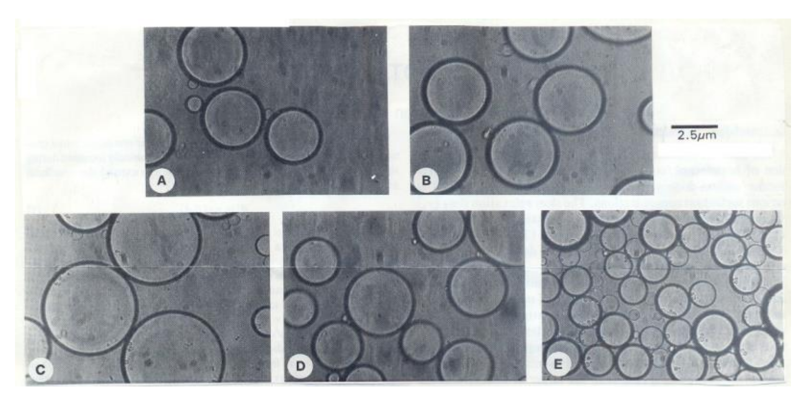


Figura 9.23: Tamaños de gotículas de emulsión en una mezcla de hexadecano- solución de SDS luego de 30 s de emulsificación, **A:** [SDS J = 50 mM; B, [SDS J = 100 mM, C, 200 mM, D , 300 mM y E, 400 mM. **[58].**

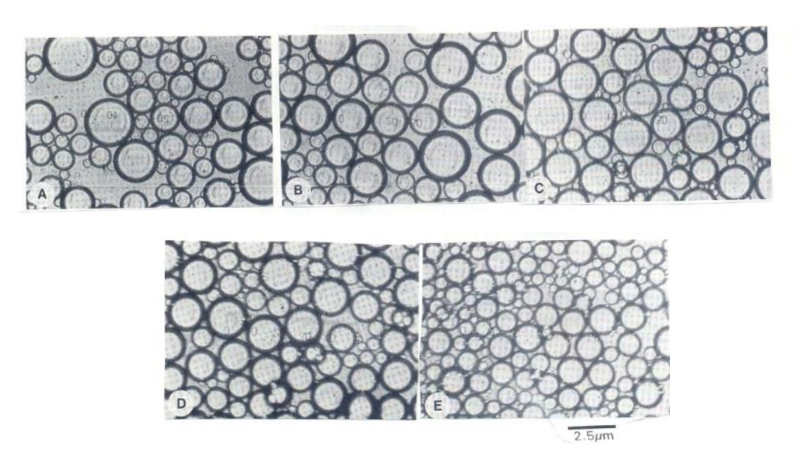


Figura 9.24: Tamaño de gotitas de emulsión en mezcla de hexadecano/solución de SDS luego de 1 minuto de emulsificación.A: 50 mM, B: 100 mM, C: 200 mM, D: 300 mM, E: 400 mM SDS. **[58]**.

El segundo término de concentración que se podría definir al tratar de emulsiones, es la concentración del agente emulsionante. No tiene significado particular la forma que toma, siendo quizá más conveniente el peso por ciento. Al leer la información, sin embargo, hay que tener cuidado de distinguir entre una concentración de agente emulsionante basada sobre la emulsión total y otra que se base en el volumen o peso de una fase. Por ejemplo, una emulsión puede describirse como realizada al dispersar diez partes en peso de un aceite en 90 partes en peso de una solución de oleato sódico 0,1 por ciento. Claramente, la concentración del emulsionante (oleato sódico) en la emulsión final es menor del 0,1 por ciento.

ANALISIS Y ENSAYOS DE EMULSIONES Y SUSPENSIONES

Una gran variedad de ensayos puede ser realizados sobre emulsiones. El formulador los usa para caracterizar y analizar sus productos y los de la competencia. Muchos de esos tests son usados para control de calidad para asegurar que la emulsión estudiada corresponde a la que se produce en el laboratorio. Algunos ensayos son aplicables para la determinación de la estabilidad de almacenaje proyectada de la emulsión. Otros ensayos son específicamente diseñados para la clasificación académica de la emulsión o establecer el efecto del cambio de algún ingrediente sobre las propiedades de la emulsión. Finalmente, hay ensayos que se realizan cuando se quiere destruir una emulsión.

La caracterización de una emulsión involucra tres fases: agua, aceites y sólidos. La completa caracterización de una emulsión puede entonces involucrar análisis químicos y físicos detallados de todos los componentes de la emulsión, así como ciertas propiedades de la emulsión en masa como viscosidad, densidad, etc.

Algunas de las variables que se tienen en cuenta en el análisis de las emulsiones por sus factores físicos son la viscosidad original, la viscosidad después de un tiempo, p.ej. 60 días, tensión superficial, % de formación de crema o nata, velocidad ee formación.

En este capítulo se ven los análisis que pueden ser realizados con el uso del microscopio, más algunas sencillas complementarias. La Tabla 9.II muestra los tipos de dispersiones y los métodos apropiados para visibilizarlas.

Tabla 9. II
Tipos de dispersiones y su visibilidad.

Intervalo de dimensiones	Visibilidad	Estado	Ejemplos naturales	Ejemplos industriales
1 mm	Visible a ojo	Dispersión	Huevo de sapo	

	desnudo	gruesa	(1000 μm) Arena fina (500 μm)	
0,1 mm	Límite visibildad a ojo desnudo (~ 50 μm)	Dispersión gruesa	Ameba (100 μm) Almidón de papa (45-110 μm) Almidón de maíz (15-20 μm)	Cedazo n° 325 Pigmentos gruesos (30 μm)
10^{-3} cm	Visible al microscopio óptico	Dispersión fina	Hematíes (7,5-8,5q μm) almidón de arroz (3-7 μm)	Partículas de grasa en leche (5-10 μm)
10^{-4} cm	Límites del poder de resolución del microscopio óptico (~ 0,25 μm)	Emulsiones	Bacterias (1 μm) oro coloidal (0,2 μm) Bacterias menores (0,1 μm)	Pigmentos finos (2-3 μm) Pigmentos precipitados (0,3-0,8 μm) Gotitas más finas de emulsiones (0,25 μm)
10^{-5} cm	Límite del poder resolutivo del ultramicroscopio (~ 0,25 μm)	Dispersiones coloidales	Virus filtrables (~ 30 nm)	Negro de carbón coloidal (10-30 nm)
10^{-6} cm	Microscopio electrónico			

Determinación de la presencia de emulsiones

Cuando se desea destruir una emulsión, lo primero que debe establecerse es si el material ***es*** una emulsión. Muchos residuos industriales que se suelen calificar de barros son en realidad emulsiones, y la viscosidad no es una indicación fiable, muchasa emulsiones concentradas son extremadamente viscosas y se pueden interpretar como sólidos blandos. Hay una serie de ensayos rápidos para determinar esto. El más simple es el examen visual.

No todas las emulsiones exhiben el característico aspecto opaco lechoso con el cual se encuentran habitualmente asociadas. Es posible un gran conjunto de apariencias, dependiendo del tamaño de las gotas y la diferencia de índices de refracción entre las fases. Una emulsión puede ser transparente si los índices de refracción de ambas fases es el mismo, o, alternativamente, si las gotículas de la fase dispersa son suficientemente pequeñas comparadas con la longitud de la onda luminosa con la que se lo observa. Así, aún una microemulsión O/W de petróleo crudo en agua puede ser transparente. Si las gotículas tienen un diámetro del orden de 1 μm, una emulsión O/W diluida será lechosa azulada, si las gotas son mucho más grandes, la fase oleosa será visible a simple vista.

Si la muestra es opaca o nubosa con visibles cantidades de un segundo líquido arriba o abajo o pegado a los costados del contenedor, se puede suponer con cierta certeza que se trata de una emulsión. Si la muestra es opaca pero no muestra signos de separación de otro líquido o de sólidos, es probablemente una emulsión, pero puede ser un barro de sólidos finamente divididos. Si es fluido, se debe hacer un intento de filtrarlo.

Se mezcla la muestra completamente y se coloca un poco en un tubo de ensayos, que se coloca en un baño caliente, agitando ocasionalmente. Se observa si hay separación de fases, si hay asentamiento de sólidos, cambio de color. Muchas emulsiones son de color marrón claro o cremoso. Cuando comienzan a romperse, se hacen más oscuras y luego se separan. Frecuentemente el progreso de la demulsificación se puede seguir por el cambio de color.

Si ocurre cambio de color, debe determinarse si es reversible al enfriar. A veces aparecen o desaparecen fases al calentar o enfriar. Una vez que la emulsión se rompió, no se regenera, aún a la

temperatura original, sin un mezclado intenso. A veces, el intento de reemulsificar una emulsión rota resulta en una inversión.

Si se tiene un líquido monofásico que se hace turbio cuando se calienta, puede sospecharse la presencia de una microemulsión o la de un anfifilo no iónico. La centrifugación, ya sea caliente o fría, puede dar información útil. Un sistema claro que no se separa al calentar pero que presenta hidrocarburos o aceites cuando es analizado, debe ser analizado para detectar cantidades sustanciales de surfactantes, y probablemente se trate de una solución micelar ouna microemulsión Estos sistemas están fuera del objetivo de este curso.

Si simplemente el calentamiento produjo la separación en dos líquidos, la emulsión en cuestión se puede resolver de esta forma en cualquier escala, pero en grandes cantidades puede no ser económico. Puede haber métodos mejores.

Debe recordarse que no todo lo llamado "emulsión" es siempre una emulsión. Las pinturas en emulsión, las emulsiones de cera de pulido, y los polímeros emulsionados no son de ninguna manera emulsiones. Pueden haber empezado como emulsiones, pero ya sea por enfriamiento o por reacción química, la fase interna se solidificó y el sistema es una suspensión. Esta puede ser floculada, pero las partículas no coalescerán.

En emulsiones de petróleo, los sólidos juegan un papel extremadamente importante en la formación y estabilidad de los sistemas. Los sólidos pueden ser componentes de la fase hidrocarbonada, tales como cristales de ceras o asfaltenos precipitados, o componentes minerales que son parcialmente oleofílicos, una propiedad que los hace especialmente apropiados como estabilizantes entre las fases acuosa e hidrocabonada. Estos sólidos pueden ser puestos en evidencia mediante el microscopio de luz polarizada.

Desde un punto de vista industrial, la floculación de sólidos suspendidos y la sedimentación de emulsiones tienen mucho en común. Algunos problemas industriales pueden ser solucionados floculando los sólidos y arrastrando con ellos los líquidos emulsificados.

Distinción entre tipos de emulsiones

Una vez determinado que se trata de una emulsión, sigue determinar el tipo de ésta. En muchas emulsiones la naturaleza de la fase dispersa es bastante clara. Usualmente hay poca duda que en una emulsión de aceite y agua, con un 5 % de agua, es del tipo W/O, siendo el aceite la fase continua. Pero puede ser una O/W concentrada, aunque se pude distinguir esto a simple vista.

Para distinguir entre emulsiones O/W y W/O hay varios métodos disponibles, relativamente sencillos:

1.- ***La emulsión puede diluírse en la fase continua.*** Una emulsión W/O se diluye en hidrocarburo, pero forma una lenteja sobre agua, y viceversa. Un ensayo común es poner una gota de emulsión y una de agua juntas sobre un vidrio y hacerlas tocar, por ejemplo, con un asa de platino o una varilla de vidrio. Una emulsión directa se mezclará con el agua y la hará lechosa. Una emulsión inversa se mezclará con hexano, keroseno u otro hidrocarburo. Deben hacerse ambas pruebas, porque las emulsiones viscosas a veces son difíciles de mezclar con el solvente. La observación con microscopio puede frecuentemente ayudar.

2.- ***Las emulsiones O/W tienen conductividad eléctrica mucho mayor que las W/O.*** la conductividad puede usarse también para detectar inversiones durante una titulación de una emulsión con una de las fases. La interpretación debe hacerse con cuidado, porque cuando se tengan emulsiones O/W con emulgentes iónicos, la fase acuosa tendrá alta conductividad, mientras que si el emulgente es no iónico, será más baja. Se ha sugerido que se agregue una pequeña cantidad de cloruro de sodio a la emulsión para mejorar la conductividad, pero este agregado puede afectar al tipo de emulsión. Una emulsión concentrada del tipo W/O, por ejemplo con 60 % de agua, puede tener bastante conductividad por formación de cadenas de gotitas.

3.- ***Las emulsiones W/O se colorean con colorantes liposolubles*** como *Sudan Rojo III* o *Rojo de Aceite XO* y no con los hidrosolubles. ***Las O/W se colorean con colorantes hidrosolubles*** como *Azul Brillante FCF* y no con los liposolubles. En una muestra pequeña de emulsión se colocan unos pocos granos de colorante liposoluble y en otra de colorante hidrosoluble. La penetración del colorante soluble en la fase continua puede verse por la formación de un anillo coloreado en la muestra, o una corriente de colorante

entrando en la gota. Se sugiere Azul Brillante FCF como colorante hidrosoluble y Rojo Sudan III o Aceite Rojo XO como oleosolubles [59].

Otra técnica implica verter una solución acuosa de colorante sobre una muestra y una solución de colorante en hidrocarburo en otra muestra de emulsión. Luego de unos minutos, se tiran las soluciones de colorante. El color de la emulsión indicará qué colorante ha penetrado.

Una variante es poner una gota de emulsión entre porta y cubreobjetos en el microscopio y colocar una gota de cada solución de colorante a lados contrarios de la muestra (o en ensayos separados) y dejar que toque la emulsión, se verá la difusión del colorante afín en la fase continua. (Figura 9.25)

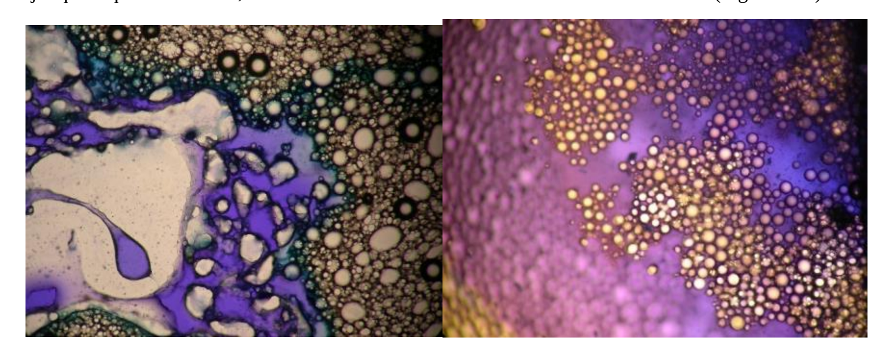


Figura 9.25: penetración de solución de azul de metileno. Emulsión O/W de parafina líquida en C_{16}TAB: oleato de sodio 0.25:0,75 acuoso, luz común, X 100 [60].

4.- ***Si las fases tienen índice de refracción muy diferente***, un examen al microscopio de las gotas determina su naturaleza: si el índice de refracción de las gotículas es mayor que el del medio continuo, la gota se ve brillante, y si es al revés, se ve oscura.

5.- ***Ensayo de Erlich del papel de filtro.*** Si se pone una gota de emulsión sobre un papel de filtro, la emulsión O/W produce inmediatamente un área oscura amplia y húmeda, con algunos puntos oscuros en el centro, mientras que la W/O no lo hace. Colocando una gota de emulsión sobre un papel de filtro humedecido con xileno, sólo las emulsiones W/O se desparraman. Las emulsiones mezcladas o múltiples son difíciles de reconocer, requiriéndose frecuentemente el uso del microscopio.

6.-***Si el papel de filtro está impregnado en solución 20 % de $CoCl_2$,*** una emulsión O/W dará un color rosado, y una W/O una color azul.

7.-***Dirección de la sedimentación*** (Becher): si se conocen las densidades relativas de las dos fases, la dirección en la cual se produce la sedimentación de la fase dispersa indicará el tipo de emulsión presente. Normalmente, la sedimentación ocurre hacia arriba en emulsiones O/W y hacia abajo en las W/O. El método supone que la fase oleosa es menos densa que la acuosa, de lo contrario el sentido de sedimentación se invierte.

8.-***Muchos aceites fluorescen a la luz ultravioleta***. Una gota de emulsión se coloca en un microscopio y se ilumina con luz UV. Si es W/O el campo entero fluorescerá, mientras que si es O/W se verán puntos fluorescentes.

9.-***Dispersión de luz***: Un haz de luz paralela que viaja a través de una emulsión O/W converge, mientras que si lo hace a través de una W/O, diverge.

10.-***La textura*** de una emulsión frecuentemente refleja la de la fase externa. Así, las emulsiones O/W usualmente se sienten como agua o cremosas, y las W/O como aceite o grasosas. esta distinción se hace menos evidente cuando aumenta la viscosidad de la emulsión, de modo que una emulsión muy viscosa O/W puede sentirse grasosa.

11.-Si una emulsión es muy concentrada, el agregado de fase interna adicional probablemente la invierte.

Debe tomarse un gran cuidado para que la toma de muestras misma no altere el tipo de emulsión. Por ejemplo, la toma de muestra de una emulsión W/O mediante un gotero capilar de vidrio puede causar la inversión de la emulsión debido a las interacciones de la fase acuosa con las paredes hidrofílicas de vidrio. Este fenómeno es extremadamente importante en la caracterización microscópica de una emulsión.

Debe ensayarse cada vez que se obtenga una nueva muestra, ya que algunos sistemas pueden ser O/W en un momento y W/O en otro. Debe asegurarse que las muestras sean representativas y tan nuevas como sea posible. Una muestra que se haya separado parcialmente y sea remezclada puede sufrir una inversión.

Variación de la fase interna con la concentración

El empaquetamiento más estrecho de esferas duras iguales llena aproximadamente el 74 % del espacio, con cada esfera rodeada de otras 12 estrechamente cercanas y un 26 % de espacio vacío entre ellas. Esto parece indicar que las emulsiones deberían invertirse cuando la fracción en volumen de la fase interna (Φ = volumen de la fase interna / volumen total de la emulsión) excede el valor de 0,74. (Figura 9.26 izquieda). Sin embargo, se pueden obtener emulsiones con fracción en volumen de la fase interna de hasta 0,99 y aún más. Las gotas no son entonces esféricas, sino que semejan una estructura poliédrica como las de espumas. Además, en emulsiones polidispersas los espacios entre gotas grandes son ocupados por gotas más pequeñas (Figura 9.26 derecha). Parece que las gotas de emulsión se comienzan a tocar cuando la fracción en volumen es del orden de 0,60 -0,70. La **Figura 9.27** muestra un diagrama resumen útil de la variación de las propiedades de una emulsión al cambiar la fracción en volumen de la fase interna. Debe tenerse en cuenta que las emulsiones rara vez tienen gotas monodispersas, y que las gotas pequeñas pueden acomodarse entre las grandes aumentando el espacio ocupado antes de deformarse. La deformación de las gotas de la forma esférica ocurre normalmente para $\Phi > 0,70$. Este tipo de emulsión se llama del *"tipo de espuma poliédrica"* o *"espumas líquido-líquido"*.

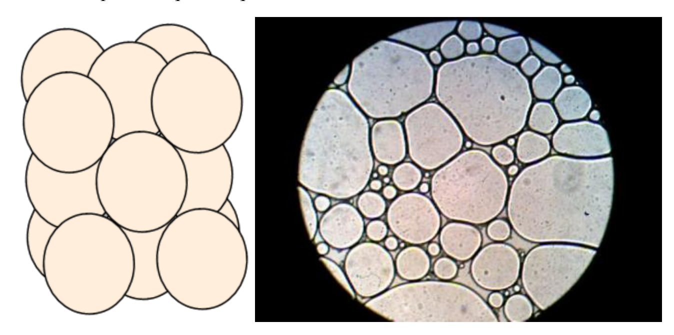


Figura 9.26: izquierda: En una emulsión hipotética, formada por gotas del mismo tamaño e indeformables, la inversión de fases se produciría cuando la concentración de la fase dispersa es superior al 74,048 %, que corresponde al volumen ocupado por esferas rígidas en un acomodamiento compacto. Derecha: Emulsión concentrada multidispersa. Las gotas pequeñas ocupan los espacios entre las grandes. Las gotas grandes pierden la forma esférica.

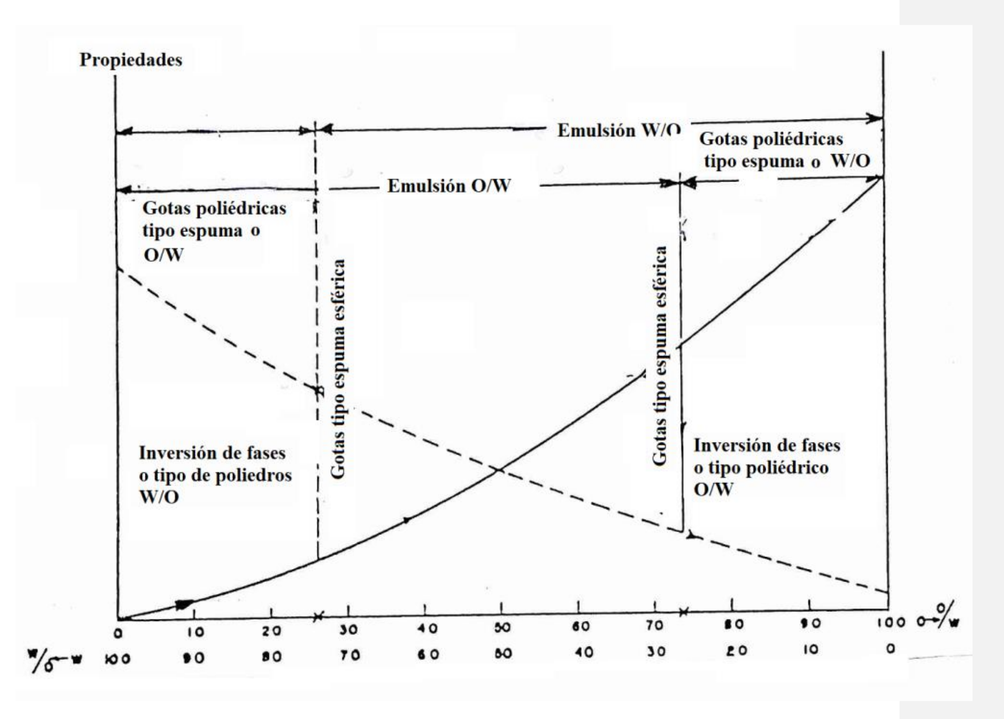
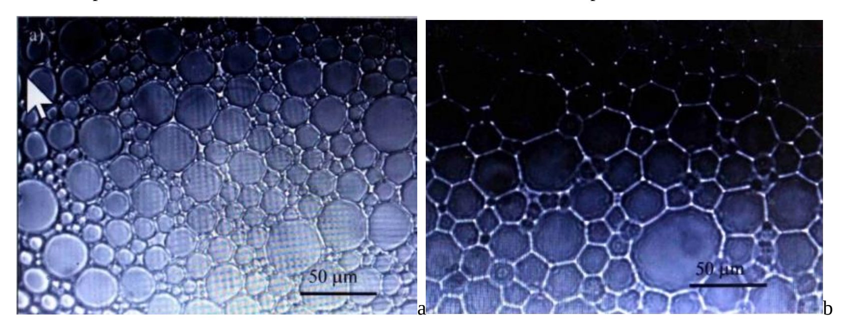


Figura 9.27: Variación de las propiedades de emulsiones con los cambios en fracción en volumen de las fases. Si ocurre una inversión, hay una discontinuidad en las propiedades, cambiando de una curva a la otra. Por encima de Φ = 0,74, puede haber una inversión de fase o las gotículas se deforman en poliedros [61].

La Figura9. 27 muestra la evolución en un sistema concentrado desde emulsión de gotas esféricas hasta la inversión pasando por la emulsión espumoide. Para la fracción de volumen más baja considerada, con fracción de volumen del aceite Φ_o = 0,70, (por debajo del empaquetamiento hexagonal compacto teórico, 0,74), las gotas son prácticamente esféricas. Cuando Φ_o = 0,80, las gotas dejan de ser esféricas y comienzan a distorsionarse. No lo hacen a 0,74 porque la emulsión es polidispersa y las gotas pequeñas se pueden acomodar en los huecos entre las gotas grandes. Cuando Φ_o se incrementa a hasta 0,92, sucede la inversión de fase y las emulsiones pasan de O/W a W/O. En este caso, durante la inversión de fase, se pueden encontrar la formación de emulsiones múltiple O/W/O [62] (Figura9. 27 c). Finalmente, cuando Φ_o = 0,95, la inversión es completa. La Figura 27 d muestra una emulsión altamente diluida de agua en PDMS estabilizado por 20 mM SDS siendo la fracción de volumen de la fase dispersa, Φ_w = 0,05.



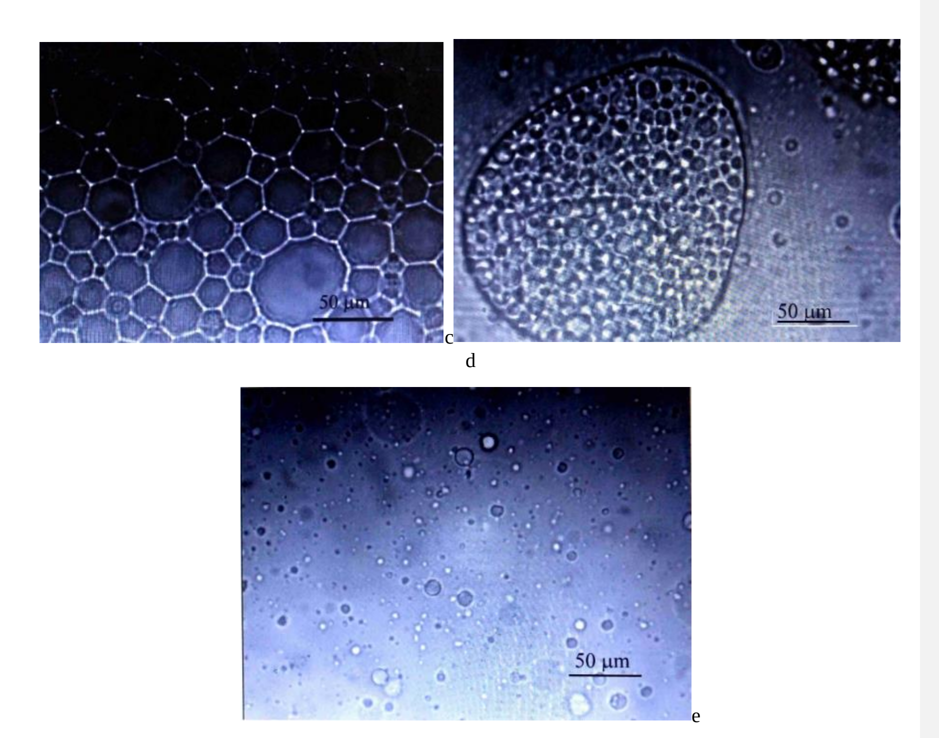


Figura 9.27: Micrografías de emulsiones de Poli(dimetilsiloxano) con OH terminal (PDMS)

-agua estabilizados por 20 mM de dodecilsiulfato de sodio (SDS) siendo (a) fracción en volumen de aceite Φ_o = 0,70 (O/W), (b) Φ_o = 0,80 (O/W), (c) Φ_o = 0,92 (O/W, cerca de la inversión de fase), (d) Producción de emulsión múltiple O/W/O durabte la inversión, y (e) Φ_o = 0,95 (W/O). [63].

Componentes y cantidades de cada fase.

Una vez definido el tipo de emulsión, se debe separar e identificar los componentes de cada fase. Debido a que muchas de las emulsiones de importancia industrial contienen sólidos, es importante también su determinación [64, 65] La presencia de sólidos puede determinarse mediante microscopía, ya sea por su forma irregular o cristalina, y además porque muchos de ellos, tanto orgánicos como inorgánicos, presentan birrefringencia. Especialmente en el caso de emulsiones del petróleo, muchos de los sólidos pueden ser compuestos orgánicos. El examen microscópico puede ser revelador, especialmente cuando se presentan sólidos.

Existe una serie de procedimientos normalizados de diverso origen (ASTM: American Society for Testing Materials, API: American Petroleum Institute, IRAM: Instituto Argentino de Materiales, etc). Pero éstos caen fuera del objeto de estudio de este trabajo.

SUSPENSIONES Y SOLES

Los sistemas dispersos con la fase dispersa sólida y el medio de dispersión líquido se denominan ***soles***, si la sustancia de la fase dispersa tiene un grado de dispersión coloidal, y ***suspensiones***, en el caso de dispersión más gruesa y de sedimentación inestable. Las suspensiones muy concentradas llevan el nombre de ***pastas* o *barros***. Las suspensiones son objeto de procesos de producción tanto en la tecnología química

(en la producción de abonos, catalizadores, colorantes, etc.), como en otras muchas ramas industriales (en la producción de materiales de construcción, de herramientas de carburos y con punta de diamante, en la industria cerámica, en la industria alimentaria, etc.). En muchas ocasiones, la obtención de materiales con las propiedades necesarias incluye como procesos tecnológicos la formación (por vía de dispersión o de condensación) de partículas de una fase dispersa y su coagulación en un medio de dispersión líquido. Por otra parte, la coagulación y la precipitación de las suspensiones representa una de las etapas de los procesos de depuración del agua; esto se refiere no sólo a las suspensiones nocivas: desperdicios de la vida cotidiana o los residuos de diferentes procesos tecnológicos, sino también los soles especialmente obtenidos de hidróxidos de metales que se introducen en el agua para captar las impurezas de sustancias tensoactivas y de iones de metales pesados. Los métodos de gobierno de estos procesos se basan en la aplicación a sistemas concretos de las leyes generales de formación y destrucción de los sistemas dispersos en combinación con el estudio de sus propiedades específicas, en particular, de la capacidad para formar estructuras dispersas espaciales con propiedades mecánicas características.

Las suspensiones de sólidos en líquidos, particularmente las concentradas, tienen gran importancia en la industria, como por ejemplo pinturas, tinturas, tintas de imprenta, cosméticos, productos alimenticios, farmacéuticos y de agricultura, pesticidas, etc. En ellos juegan roles importantes los surfactantes, tanto iónicos como no iónicos.

En estos sistemas el tamaño de las partículas cubre un intervalo muy amplio, desde las suspensiones coloidales (diámetro de 1 a 1000 nm) hasta dispersiones gruesas, (> 1μm, hasta cientos de micrómetros). Ambos tipos de suspensiones pueden sufrir un número de cambios físicos durante su almacenamiento, que conducen a la formación de unidades secundarias a partir de las partículas primarias.

Se pueden formar varios tipos de agregados, que se clasifican en racimos apretados (partículas fuertemente unidas por fuerzas de van der Waals), estructuras lábiles metaestables, usualmente llamadas flóculos, y aglomerados. (Figura 9.28).

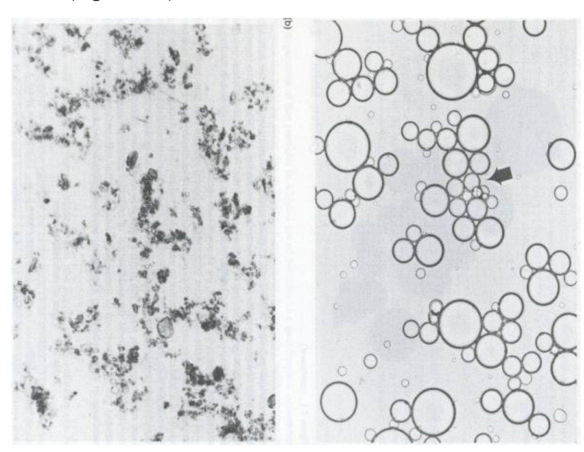


Figura 9.28: Suspension (izquierda) y emulsión (derecha) con partículas floculadas

Por otro lado, las suspensiones que se mantienen estables en el sentido coloidal (como resultado de fuerzas repulsivas fuertes entre partículas), pueden sedimentar formando capas compactas ("tortas" o "arcillas") cuando las partículas son más densas que el medio de dispersión y tienen tamaños fuera del intervalo coloidal.

El mantenimiento de las partículas en suspensión como unidades primarias o su combinación en agregados, aglomerados o flóculos depende de las fuerzas de interacción. También el proceso de sedimentación bajo gravedad depende de las fuerzas interpartículas, en lo que hace al estado final del sedimento (flojo o compacto). Las fuerzas interpartícula dependen en una gran extensión de la naturaleza de las partículas y de sus superficies, por lo que los surfactantes juegan un rol importante en el control de esas interacciones.

Estabilidad de soles y suspensiones

La naturaleza de la estabilidad de agregación de los sistemas dispersos con partículas sólidas de fase dispersa y medio de dispersión líquido es determinada - a la par del carácter de estas fases - también por el grado de dispersión y la concentración de las partículas, La estabilidad de los hidrosoles con una pequeña concentración de electrólitos en el sistema, está habitualmente relacionada con la componente electrostática de la interacción interpartículas debida al solapado de las partes difusas de las dobles capas eléctricas. La aplicación del análisis de la relación entre la repulsión electrostática y la atracción molecular a la descripción cuantitativa de la estabilidad de los soles hidrófobos y de la influencia de los electrólitos sobre su estabilidad está contemplada en la Teoría DLVO[22] y su consecuencia, la Regla de Schulze-Hardy.

Al mismo tiempo, la estabilidad de agregación de los soles puede tener también naturaleza termodinámica. El sistema disperso -el sol- tiene estabilidad termodinámica si la profundidad del mínimo de potencial característico para las partículas del sistema disperso, condicionada por las propiedades de la interfase, resulta menor que la ganancia de energía libre del sistema por la incorporación de las partículas al movimiento térmico.

Dependiendo de la naturaleza del medio de dispersión, la profundidad del mínimo de potencial primario varía en un intervalo muy amplio de valores: desde unos $100k_BT$ para un sistema inestable típicamente liófobo (partículas metiladas en agua y en etilénglicol) hasta fracciones de k_BT (partículas metiladas en alcohol propílico y en el heptano), lo que corresponde a sistemas seudoliófilos termodinámicamente estables.

Estabilización de soles y suspensiones.

La protección de máxima eficiencia de un sistema, sobre todo de un sistema concentrado, contra el desarrollo de los procesos de coagulación, incluyendo los casos de introducción de electrólitos, se asegura mediante la aplicación de sustancias tensoactivas: tanto las de bajo peso molecular que forman micelas (surfactantes) como de los llamados “coloides protectores” que son macromoleculares. La adsorción de estos estabilizadores altamente eficaces da lugar a la creación en la superficie de las partículas de una barrera mecánico-estructural que previene, por completo, la coagulación de las partículas y la aparición entre éstas de un contacto directo cuyo desarrollo puede provocar el cambio irreversible de las propiedades de los sistemas. Al igual que en el caso de las emulsiones, el papel perteneciente a la barrera mecánico-estructural es particularmente grande en la estabilización de los sistemas “inversos”, o sea, de las suspensiones y de los soles de sustancias polares en medios no polares en los cuales, por regla general, la repulsión electrostática no es importante. La prevención total de la adhesión de las partículas debido a la formación de una capa protectora de sustancias tensoactivas puede tener lugar no solamente en soles diluidos, sino también en pastas concentradas; en este último caso, la sustancia tensoactiva sirve ***de agente plastificante*** que asegura la fácil movilidad del sistema. La elección de sustancias tensoactivas para la estabilización de las suspensiones y los soles de diferentes clases es parecida a la elección de dichas sustancias con el fin de estabilizar emulsiones directas e inversas, con altos valores del equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) para la estabilización de las suspensiones y los soles en medios polares, y con valores bajos del HLB (sustancias tensoactivas solubles en aceites) en medios no polares.

La homogeneidad de una suspensión es un factor importante en la estabilidad. En un estudio sobre cuán homogénea es una suspensión homogénea mantenida por repulsión electrostática, una muestra de látec puesta en una cubeta de cuarzo se iluminó transversalmente con u láser de argón, mostrando que la muestra bien desionizada, con carga por partícula de -3.10^4e tenía dos regiones con diferente capacidad de dispersión (Figura 9.29). la existencia de estas regiones fue inicialmente inferida de resultados de dispersión de rayos X de bajo ángulo sobre -uspensiones de látex de polímeros iónicos [66] y luego -bsevada microscópicamente [67].

[22] Derjaguin- Landau-Vewey -Overbeeck.

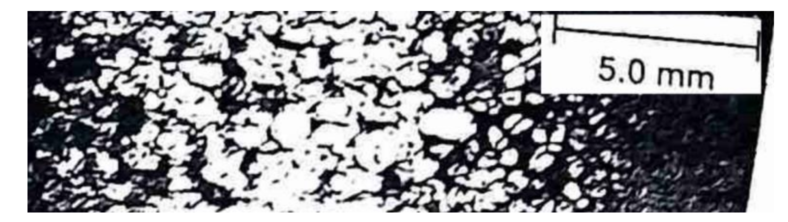


Figura 9.29: fotografía transversal mediante un haz laser de Ar mostrando regiones ordenadas y desordenadas en una muestra macroscópicamente homogpenea de un látex acuoso. El diámetro de las partículas ersa 0,16 μm, fracción en volumen Φ = 0,050, El haz sufre una dispersión aleatoria mayor en la región desordenada que en la ordenada, Imagen adaptada de {68], quienes la tomaron de [69].

El proceso de coagulación

La coagulación de los soles diluidos, si su estabilización no es lo suficientemente eficaz (o si se introducen electrólitos en un sistema estabilizado tan sólo electrostáticamente), conduce habitualmente, cuando se trata de partículas isométricas, a la aparición de agregados individuales. Como resultado, el sistema pierde su estabilidad de sedimentación y se forma un precipitado más o menos ***friable*** (= que se puede desmenuzar). Por el contrario, en sistemas con partículas marcadamente anisométricas y en sistemas concentrados, la coagulación puede provocar la formación de una malla espacial de partículas de la fase dispersa sin que se pierda la estabilidad de sedimentación, el sistema pasa del estado disperso libre, sol, al disperso ligado, ***gel***.

La influencia de la forma de las partículas en la coagulación fué investigada por varios científicos [70, 71]. Se estudió la aglomeración de partículas de soles de pentóxido de vanadio y de benzopurpurina. Ambos soles tienen partículas en forma de varilla. La velocidad de aglomeración fue mayor que para los esferocoloides. Para los soles añejados de pentóxido de vanadio, los cuales contienen partículas largas en forma de varilla, los valores dela razón largo/radio (L/r) que se encontraron fueron de 80-100. Esto indica que, a igualdad de las otras condiciones, las partículas asimétricas tienen mayor probabilidad de chocar entre sí que las esféricas. Encontraron además que durante el transcurso de la aglomeración, los valores de L/r disminuían con el tiempo, lo que significa que la asimetría de los aglomerados debe disminuir con el tiempo, es decir, con el tiempo las varillas se juntan en haces con sus ejes paralelos, lo que difiere de la agregación de los soles de pentóxido de vanadio frescos. Por otro lado, esta aglomeración se puede seguir mediante medidas de viscosidad: si las partículas se agregan en haces paralelos, la viscosidad debe disminuir, mientras que si lo hacen de extremo a extremo formando varillas más largas, la viscosidad debe aumentar. La aglomeración de extremo a extremo puede ocurrir también en esferocoloides con partículas suficientemente planas en forma de cilindros, como el hidróxido de aluminio y las dispersiones de algunos silicatos. En esos casos la viscosidad aumenta considerablemente con la aglomeración.

La introducción de sustancias tensoactivas puede llevar no sólo al aumento, sino también a la disminución de la estabilidad del sistema a la coagulación. Este hecho es especialmente característico para algunas sustancias tensoactivas macromoleculares llamadas ***floculantes*** que se utilizan para aumentar la velocidad de sedimentación de las suspensiones y los soles de distinta naturaleza, fijar los suelos, dirigir la formación de estructuras de los suelos, etc. Los floculantes normalmente se someten a quimisorción con sus grupos polares en la superficie de las partículas en el medio acuoso, hidrofobizando estas partículas y, con ello, disminuyendo la estabilidad del sistema. Las moléculas de los floculantes macromoleculares pueden, además, fijarse simultáneamente, en dos o más partículas formando puentes entre las mismas.

En las suspensiones, los procesos de coagulación pueden manifestarse tanto en el curso de la sedimentación de la fase dispersa, como en el precipitado formado.

Suspensiones floculadas y defloculadas

La regla que afirma que las suspensiones de dos componentes no pueden ser estables no se aplican cuando los componentes reacionan químicamente, como en el caso de sílice u otros óxidos inorgánicos, en los que el medio acuoso retira iones de la red cristalina y confiere carga iónica a la superficie de las partículas, estabilizándolas mediante el establecimiento de una doble capa eléctrica y la consiguiente repulsión. Se trata en este caso de "*suspensiones defloculadas*", por contraposición de las "*suspensiones floculadas*", que son inestables a menos que se las estabilice son un tercer componente, transformándolas en defloculadas. Por ejemplo, las suspensiones no acuosas bicomponentes es más improbable que reaccionen, y consecuentemente, a pesar de coeficientes de esparcimiento positivos, tienden a flocular. Muchos compuestos orgánicos tienen tensiones superficiales bajas y se esparcen sobre sólidos inorgánicos tales como óxido férrico, selenio u oro, pero si no tienen algún tipo de interacción específica tal como aceptor-donor de electrones, no se formarán suspensiones defloculadas a menos que se emplee un tercer componente, que mantenga a las partículas suficientemente separadas como para que su energía cinética venza a la de atracción. Las características de las suspensiones floculadas y defloculadas se muestran en la Tabla 9.III

Tabla 9.III

Sumario de características físicas de suspensiones.

Suspensiones defloculadas	Suspensiones floculadas
Interfases liofílicas.	Interfases liofóbicas.
Baja velocidad de sedimentación de Stokes	Alta velocidad de sedimentación de Stokes.
Pequeño volumen de sedimento	Gran volumen de sedimento
Reología dilatante.	Reología viscoelástica.
Bajo o nulo límite de cizallamiento	Alto límite de cizallamiento.
Alto calor de inmersión.	Bajo calor de inmersión.
Alto trabajo de adhesión entre el medio y el sólido	Bajo trabajo de adhesión entre el medio y el sólido.

Estabilidad de agregación

Como procesos de destrucción de los sistemas dispersos que conducen a la disminución de la energía libre superficial de los límites interfaciales intervienen ***la destilación isotérmica*** de la sustancia de las partículas pequeñas hacia las mayores, ***la coalescencia*** (fusión de las partículas) y ***la coagulación*** (agregación de las partículas durante su aglutinación).

En las distintas ramas de la ciencia estos mecanismos principales de los procesos de alteración de la estabilidad de agregación de los sistemas dispersos llevan diferentes nombres que se emplean como sinónimos. Así, por ejemplo, la "destilación isotérmica" en los sólidos se denomina "recristalización colectiva" o, en el caso de inclusiones, su "coalescencia" (en adelante, el término "coalescencia" no se empleará con esta acepción); a la recristalización colectiva en los sedimentos se le da el nombre de "maduración de Ostwald". Los procesos de unión de partículas sólidas cercanas se llaman "sinterización". Algunos casos de coagulación reciben el nombre de floculación.

En la ***destilación*** isotérmica (Figura 9.30), relacionada con un valor elevado del potencial químico de las partículas pequeñas en comparación con el de las más grandes, así como en la coalescencia, la disminución de la energía superficial libre[23] F_s se debe a la disminución del área de la interfase, siendo invariable, con frecuencia, el valor de la energía superficial específica (tensión superficial) σ, o sea, $\Delta F_s = \sigma \Delta A < 0$.

[23] Se trata de energía libre de Helmholtz, es decir, a volumen constante.

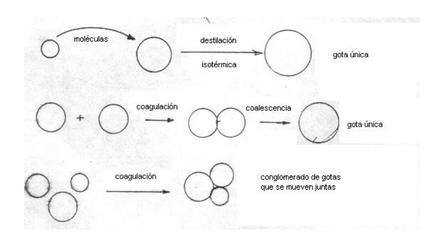


Figura 9.30: Diversas formas de inestabilidad de agregación.

Durante la ***coagulación***, en particular, en los casos en que entre las partículas se conservan las capas intermedias residuales del medio de dispersión, el área de la interfase prácticamente no varía o varía de modo insignificante, y la disminución del valor de F_s se consigue, fundamentalmente, debido a una saturación parcial de las fuerzas moleculares no compensadas en la superficie de las partículas. Este proceso es equivalente a una disminución local (en la zona de contacto) de la tensión interfasial σ; en otras palabras, para el proceso de coagulación, de una forma algo convencional, se puede escribir $\Delta F_s = A_{ef}\Delta\sigma < 0$, donde A_{ef} corresponde a aquella parte de la interfase en la zona de contacto de las partículas, en que tiene lugar la compensación parcial de las fuerzas moleculares no saturadas. Para un mismo grado de dispersión inicial la coalescencia y la destilación isotérmica conducen, hablando en general, a una disminución mucho mayor de la energía libre superficial del sistema que la coagulación.

De una forma más rigurosa, la disminución de la energía libre durante la coagulación puede evaluarse por el siguiente camino. Si como resultado de la coagulación se ha formado un agregado (producto de coagulación, o coágulo) que contiene N partículas, cada una de las cuales interacciona con Z partículas vecinas, entonces el número total de contactos entre las partículas es igual a (1/2)N.Z. En el caso de que la energía media de interacción u de una pareja de partículas en contacto (energía de adhesión de partículas) en valor absoluto es igual a $u_k = |u|$, resulta que la ganancia total de energía libre superficial durante la coagulación es $(1/2)ZNu_k$.

El papel de los procesos de destilación isotérmica, la coagulación y la coalescencia en la alteración de la estabilidad de agregación de los sistemas dispersos es distinto, en primer término, dependiendo del estado de fase del medio de dispersión. La coagulación, la coalescencia y la separación por sedimentación son inherentes a los sistemas con un medio de dispersión fluido (líquido o gaseoso). La destilación isotérmica puede ocurrir para cualquier estado de fase del medio de dispersión, incluyendo también el sólido, donde este proceso es el único mecanismo de variación del grado de dispersión. En los sistemas con un medio fluido el papel de la destilación isotérmica en la disminución del grado de dispersión es frecuentemente pequeño; no obstante, si por cualquier causa la coagulación y la coalescencia en tales sistemas se ven sustancialmente dificultadas y, especialmente, si la sustancia de la fase dispersa es bien soluble en el medio de dispersión, entonces es la destilación isotérmica la que puede determinar la velocidad de destrucción del sistema disperso. En condiciones reales, cuando en el sistema disperso tienen lugar oscilaciones de la temperatura, puede aumentar notablemente la aportación a la caída del grado de dispersión de los procesos de "recondensación" de la sustancia de las partículas pequeñas en las grandes.

La naturaleza de la estabilidad de los sistemas dispersos y las condiciones de desarrollo de los distintos procesos de su destrucción dependen sustancialmente de la concentración de la fase dispersa, del carácter de interacción de las partículas, etc.

Para los ***sistemas dispersos libres***, especialmente, de pequeña concentración, la naturaleza de la estabilidad y las leyes generales de su destrucción son determinadas, en considerable grado, por el movimiento térmico de las partículas de la fase dispersa, el cual puede desempeñar una función tanto estabilizadora, como desestabilizadora.

Puesto que durante la coagulación la variación de la energía libre superficial es mucho menor que durante la coalescencia o la destilación isotérmica, es de esperar que en los procesos de coagulación el papel estabilizador del movimiento térmico sea considerable, incluso para valores relativamente grandes de la tensión interfasial, proporcionando una estabilidad termodinámica parcial (sólo con respecto a la agregación de las partículas) del sistema disperso y la posibilidad del desarrollo espontáneo del proceso inverso: de la desagregación de las partículas, que lleva el nombre de ***peptización***. (Figura 9.31)

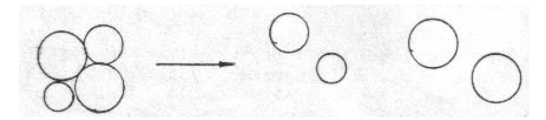


Figura 9.31: Peptización.

DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE PARTICULAS

La mejor descripción morfológica de una emulsión se hace mediante la distribución del tamaño de gota. En la práctica esta información es sumamente valiosa, porque tanto la estabilidad como la viscosidad dependen de la misma. En el caso de suspensiones, también tiene importancia la descripción de la forma de las partículas sólidas.

Los sistemas dispersos pueden ser de dos tipos: ***polidispersos***, cuando el tamaño de las partículas no es único, sino que está distribuido en una forma tal que se puede representar con una función de distribución **(figura 9.32 a)**, y ***monodispersos***, cuando todas las partículas tienen el mismo tamaño **(figura 9.32 b)**. Los sistemas liofóbicos monodispersos son raros. En realidad, aún los sistemas que parecen monodispersos generalmente poseen una estrecha distribución de tamaños. Esto establece la necesidad de una descripción estadística del sistema.

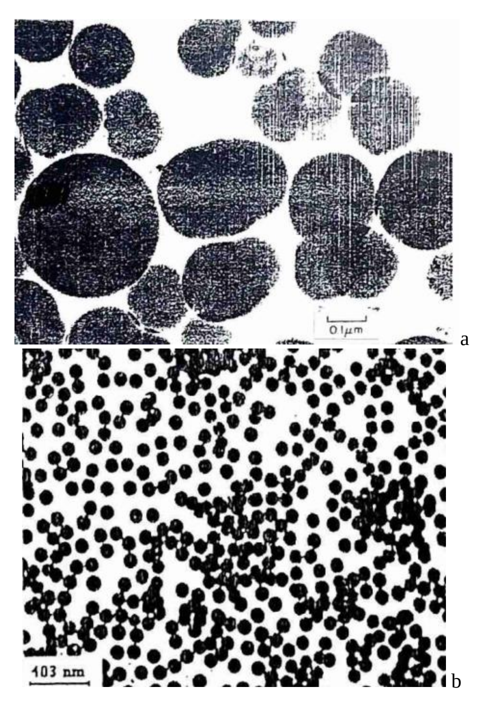


Figura 9.32: a: Microfotografía electrónica (X150.000) de partículas polidispérsas de negro de carbono amorfo **[72],** b: Microfotografía electrónica de látex de copolímero de estireno y _ácido acrílico, producido en emulsión con C_{16}TAB **[73]**.

Además, las suspensiones pueden ser unimodales (con un solo máximo) o polimodales) con varios máximos) y pueden ser simétricas alrededor del máximo o asimétricas. La Figura 9.33. muestra el aspecto de algunas distribuciones de tamaños de partículas.

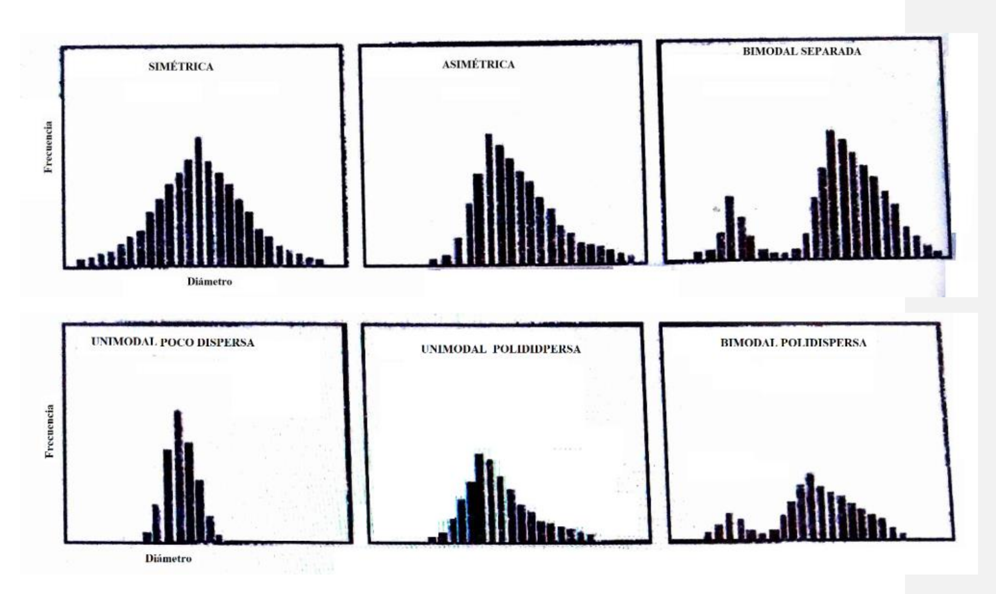


Figura 9.33: Diferentes formas de distribución de tamaño de gota.

La figura 9.33 muestra los diferentes tipos de distribución encontrados en las emulsiones: unimodal del tipo log normal producida por una agitación turbulenta homogénea; de forma estrecha o altamente polidispersa; emulsiones bimodales producto de la mezcla de dos emulsiones, las cuales pueden ser realizadas intencionalmente para obtener una baja viscosidad. La forma de distribución y sus cambios, son informaciones valiosas del proceso de formación de las emulsiones o de evolución de las mismas. Por ejemplo, la presencia de dos modas indica dos procesos separados de agitación. Una distribución asimétrica con una larga cola en el tamaño de gota más grande, particularmente en escala logarítmica, es señal de un mezclado incompleto. El incremento de la frecuencia a medida que el tiempo pasa da indicios de futuros problemas de estabilidad.

En particular las emulsiones suelen ser polidispersas, aunque hay procedimientos para hacerlas monodispersas, en particular para aumentar su estabilidad a la destilación isotérmica o variar sus propiedades reológicas (Figura 9.34)

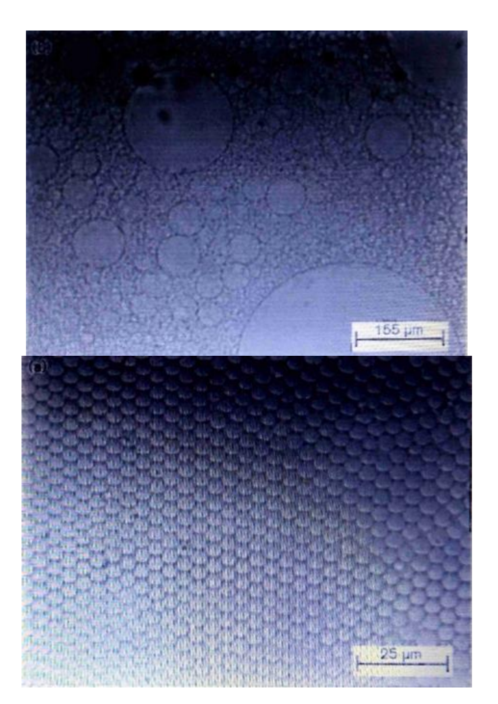


Figura 9.34; 1m: transformación de una emulsión altamente polidispersa O/W inicialmente viscoelástica (izquierda) a una emulsión prácticamente monodispersa (derecha) por homogeneización forzándola a pasar por un pequeño orificio [74].

Para caracterizar una dispersión liofóbica, además de su composición química y estado físico de las partículas y el medio, se requiere la descripción y medición de la forma, tamaño y carga de las partículas.

Es difícil distinguir partículas individuales, por lo que se requieren métodos para presentar propiedades promedio e intervalos de desviación promedio.

El tamaño de las gotas de una emulsión depende de gran cantidad de variables; podrían citarse efectos de la formulación y la composición, cambios en la tensión interfacial, viscosidad y otros [75],. Independientemente de la variable de formulación que se modifique para realizar el barrido, se obtiene un mínimo en el tamaño de gota en la proximidad de la formulación óptima, de ambos lados de la zona en que se exhibe el comportamiento trifásico. El tipo y amplitud de la dispersión dependen fundamentalmente de parámetros propios del protocolo de emulsificación, como la calidad del mezclado y la intensidad- tiempo de agitación.

Tamaño y forma de las partículas

Las partículas de material disperso pueden, aparte de ser polidispersas o monodispersas, tener formas diferentes: isométricas (esferas, cubos) (V. **figura 9.35 b)**, anisométricas regulares (varillas, láminas, elipsoides) (**Figura 9.35 a)** y Figura 9.36, o irregulares **(figura 9.35 b)**.

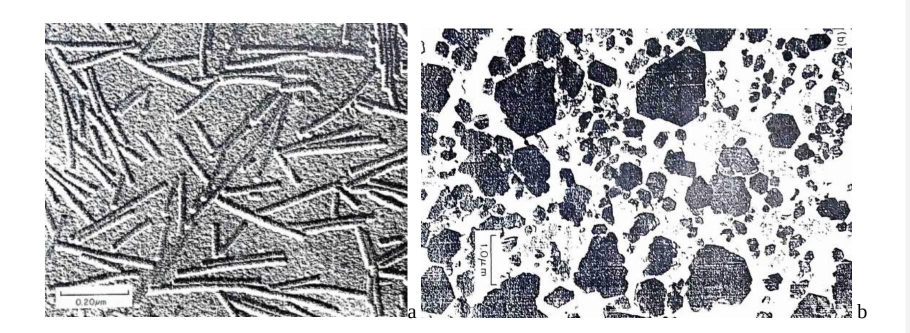
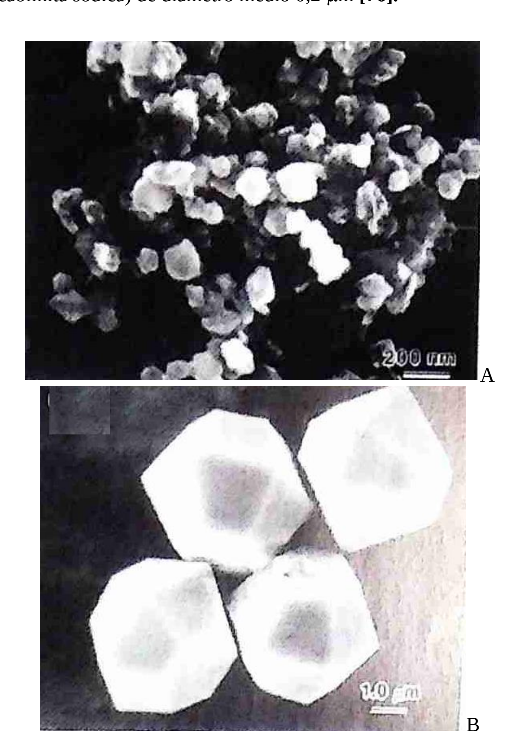
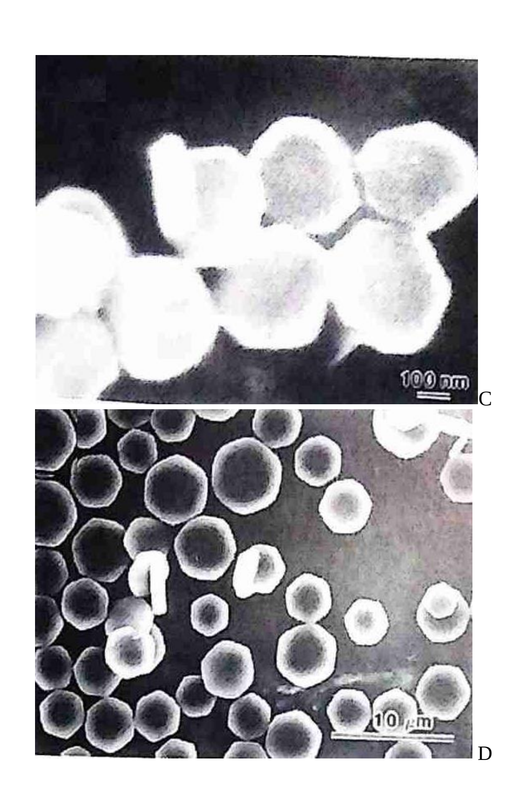


Figura 35: a: Virus del mosaico del tabaco, microfotografía electrónica; b: microfotografía óptica de partículas de arcilla (caolinita sódica) de diámetro medio 0,2 μm **[76].**




100 nm
C
10 μm
D

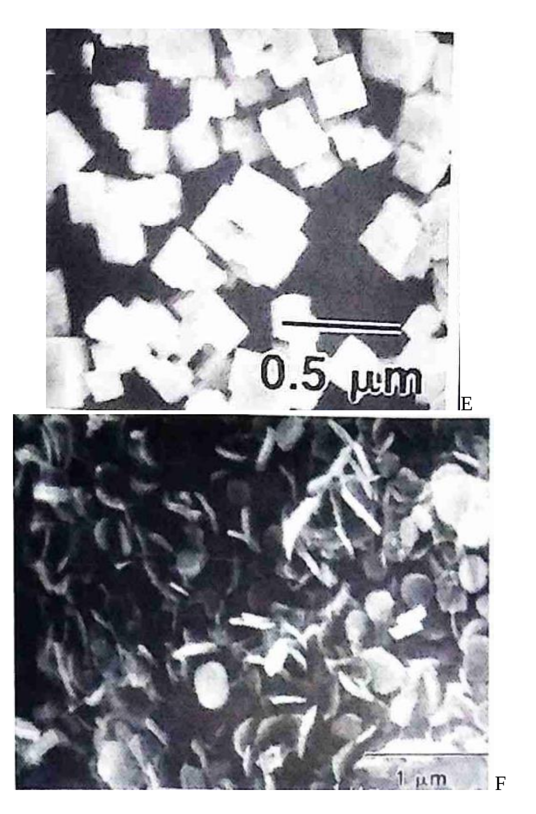


Figura 9.36; partículas de óxidos de metal producidas por precipitación a partir de soluciones. La morfología de las partículas fue controlada por las condiciones del proceso de síntesis, incluyendo velocidad de flujo de la solución y aditivos orgánicos. A: Poliedros finos de α- Al_2O_3, B: Poliedros gruesos de α- Al_2O_3, C: Plaquitas finas de α- Al_2O_3, D: α- Al_2O_3 en forma de gruesas plaquitas , E: $PbTiO_3$ cúbico. F: partículas producidas por crecimiento dirigido pór plantillas. Plaquitas de CdS profucidas en una bicapa de fase laminar D de octilamina en agua. [77]

En partículas esféricas la descripción del tamaño es sencilla: se puede dar el diámetro o el radio. En cubos, la arista o la diagonal. Si se conoce la densidad del material, la masa de las partículas (gramo/partícula) está perfectamente determinada. Desgraciadamente, en la mayoría de los casos los sistemas dispersos no son monodispersos ni necesariamente de forma regular. Sistemas inicialmente casi monodispersos se transforman en polidispersos, y otros de forma regular pueden hacerse irregulares o cambiar de forma, como el caso del negro de carbón (**Figura 9.37)**, donde el sistema polidisperso de esferas amorfas se transforma en un sistema polidisperso de poliedros por grafitización al calentar en ausencia de oxígeno a 2700 °C.

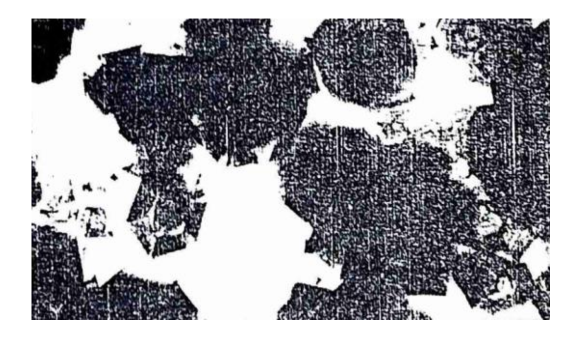


Figura 37:-Partículas de negro de carbón grafitizadas mediante calentamiento a 2700 °C en ausencia de oxígeno. Microfotografía electrónica **[78]**.

Cuando se trabaja con partículas totalmente irregulares, se suele utilizar el ***"diámetro de Martin"***, que es la longitud de una línea que biseca el área proyectada por una partícula **(Figura 9.38)**. La dirección a lo largo de la cual se proyecta el diámetro de Martin es arbitraria, pero debe ser elegida de forma de evitar un sesgo subjetivo. Se miden mejor en microfotografías, pero también se puede usar un ocular graduado en un microscopio óptico, si las partículas son suficientemente grandes. Obviamente, si se han de medir suficientes partículas como para que la medición sea estadísticamente significativa, el trabajo es bastante tedioso, a menos que se use un programa de computadora adecuado.

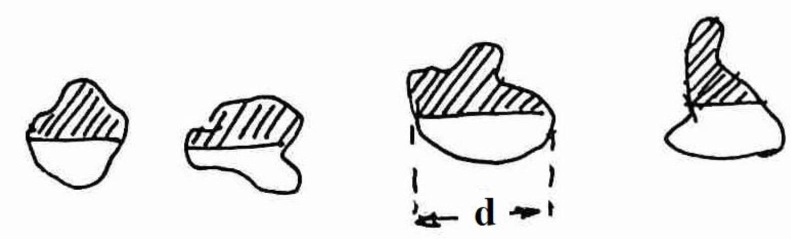


Figura 9.38: Determinación del diámetro de Martin.

Otra forma de caracterizar partículas irregulares consiste en informar el diámetro de un círculo que posee la misma área transversal que la proyección de la partícula. Una forma de hacer esto es utilizar un ocular reticulado en el microscopio. Existe incluso un ocular con círculos de diferente diámetro, de modo que se centra la partícula y se determina qué círculo se le parece estrechamente **(figura 9.39)**.

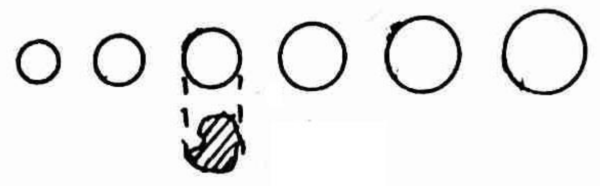


Figura 9.39: Uso del ocular reticulado para determinar diámetros equivalentes.

Cuando la partícula no es esférica, aún puede ser asimilada a un elipsoide, donde en vez de un solo parámetro, se necesitan dos; los semiejes mayor y menor (**Figura 9.40)**.

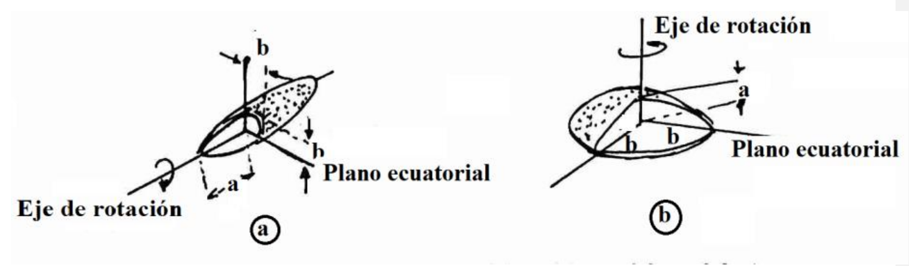


Figura 9. 40: Elipsoides de rotación (a) prolato, (b) oblato.

Se define el radio “a” como el que se mide a lo largo del eje de rotación del elipsoide, y el “b” el medido en el plano ecuatorial. Si a > b, la partícula es llamada ***“elipsoide prolato”***, con forma de pelota de rugby, y si a < b, entonces se trata de un ***“elipsoide oblato”***, con forma de lenteja. La ***razón axial*** a/b se usa frecuentemente como una medida de la desviación de la esfericidad de la partícula. Juega un importante rol en la reología de las suspensiones.

La medición del tamaño depende de las propiedades del sistema de partículas. Se puede usar similitud geométrica, el comportamiento hidrodinámico, la interacción con ondas electromagnéticas y el comportamiento en superficies. Pueden usarse: el diámetro de un círculo de área igual al área proyectada por la partícula, d_p; el diámetro de una esfera equivalente a la partícula; el radio de giro R_G, definido como la raíz cuadrada del cociente entre el momento de inercia I alrededor de un eje y la masa m de la partícula (R_G = I/m). Para una esfera:

$$(R_G)^2 = 2R^2/5 \text{ donde R es el radio de la esfera} \qquad (9.2)$$

Para un cilindro:

$$(R_G)^2 = L^2/12 \qquad (9.3)$$

donde L es la longitud de un cilindro de sección transversal uniforme, y el radio de giro se calcula alrededor de un eje que pasa a través de su centro de masa y perpendicular a su longitud.

Se suelen usar factores de forma, que son útiles para convertir una clase de tamaño promedio en otra o para encontrar radios de esferas “equivalentes”. Para partículas de formas regulares, la forma puede especificarse por cocientes entre la longitud de la partícula y su espesor o su ancho.

Los semiejes de un elipsoide de revolución son a menudo usados como medidas de la forma y tamaño, particularmente por flóculos (agregados al azar de pequeñas partículas).

Funciones de distribución

Las determinaciones experimentales generalmente dan un conjunto de datos numéricos x_i (tamaños de partículas), y el número de partículas por muestra, n_i que corresponden a x en un cierto intervalo Δx, con lo que se pueden construir histogramas y distribuciones diferenciales, o el número o una medida de cantidad teniendo valores de x mayores o menores que x_i (distribución acumulativa).

El primer paso es construir una tabla clasificando las partículas en clases. Cada clase es un intervalo de tamaños Δx_j. Se toma el valor medio de la clase $\underline{x}_j$ como representativo de toda la clase. A continuación, se coloca el número de datos n_j que caen en la clase. Sigue la fracción de datos en la clase $f_j = n_j/\Sigma n_k$ y la distribución acumulativa, es decir, la suma de todos los datos de la clase j y las anteriores, n_{Tj}:

$$n_{Tj} = \sum_{k=1}^{j} n_k \qquad (9.4)$$

La visualización directa de imágenes de partículas requiere de una técnica de formación de imágenes y visualización de muchas partículas, hasta 500 o más si la distribución es muy amplia. La Tabla 9.IV muestra un ejemplo de tabla de distribución de tamaños.

Tabla 9.IV

Ejemplo de tabla de distribución

Límites de clase Δx (μm)	Centro de clase x (μm)	Número de datos en la clase n_j	Fracción del total de partículas f_j	Acumulación n_{Tj}
0-0,1	0,05	6	0,017	6
0,1-0,2	0,15	16	0,038	24
0,2-0,3	0,25	18	0,045	42
.....				

Una representación clásica de estos datos es mediante el histograma, en el cual cada clase se representa con una barra de ancho igual al de la clase, y altura proporcional al número de datos de la clase (**Figura 9.41 izquierda).** La curva acumulativa **(Figura 9.41 derecha**) une los puntos que representan los valores de n_{Tj} situados sobre los valores de x_j.

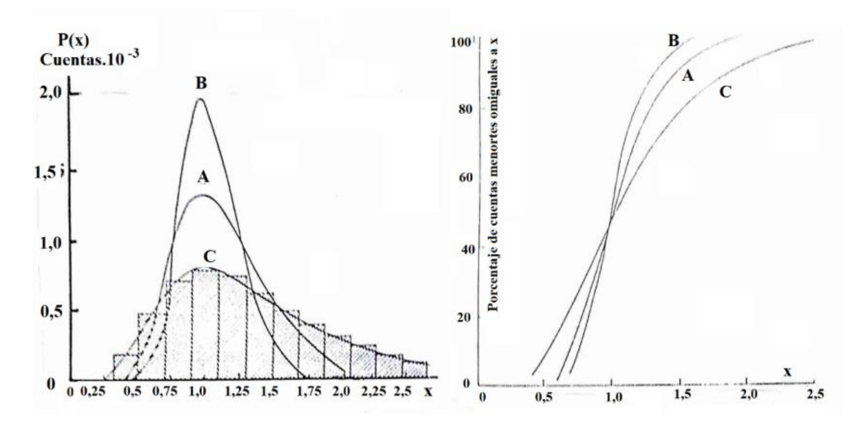


Figura 9.41: izquierda: Histograma y tres curvas diferenciales. La curva C ajusta al histograma. Las curvas están centradas en <x> = 1 y tienen A: σ = 0,3, B: σ = 0,2 y C: σ= 0,5. Derecha. Curvas de distribución acumulativas correspondientes a las curvas diferenciales de la izquierda.

El histograma puede aproximarse a una curva suave (***"Distribución Diferencial"***), como la de la **Figura 9.40**. La ventaja de las curvas suaves es que muchas de ellas pueden ser representadas por ecuaciones relativamente sencillas que resumen las características principales de la distribución en unos pocos parámetros. La curva acumulativa es la integral de la curva suave de distribución de frecuencias.

Una distribución diferencial es una fórmula de probabilidad P(x), de que x se encuentra entre x y dx. El número de partículas dN que se encuentra en el intervalo dx, de entre un total de N, está dado por dN = N.P(x)dx. La forma de P(x) es determinada por la manera en que se produce la dispersión.

Promedios y momentos

Uno de los datos importantes de la distribución de tamaños es el valor de centralización, es decir, un valor que define el punto medio de la distribución, o promedio. Hay varios tipos de promedios.

Se define promedio aritmético como

$\langle x\rangle = \bar{x} = \sum n_i x_i / \sum n_i$ (9.5)

Se define promedio geométrico como

$\underline{x} = [\prod (x_i)^{n_i}]^{1/n}$ (9.6)

Además, los valores a ser promediados pueden tener asignados diferentes pesos estadísticos w_i.

Se define momento k-ésimo a:

$\mu_k = \Sigma n_i x_i^k / \Sigma n_i$ (9.7)

Se define la mediana como el valor de x_i para el cual Σn_i es el 50 % del total. La media es el valor de x_i en el máximo de la distribución diferencial.

El concepto de momento también se aplica a la desviación con respecto al valor promedio, (x_i - $\langle x\rangle$), tomado como una nueva variable. En términos de esta nueva variable, el “ancho” de una distribución, llamada desvío estándar, está dado por:

$$\sigma = (\mu_2)^{1/2} = \left[\frac{\Sigma n_i (x_i - \langle x\rangle)^2}{\Sigma n_i - 1} \right]^{0,5} \quad (9.8)$$

Cuando se informan tamaños de partícula en términos de dimensiones lineales, pueden darse diversos promedios:

Promedio aritmético sin factor de peso: promedio en número.
Promedio usando la dimensión como factor de peso: promedio en longitud.

promedio en longitud = $\Sigma n_i (x_i)^2 / \Sigma n_i x_i$ (9.9)

Promedio usando el cuadrado de la dimensión como factor de peso: promedio en superficie.
Promedio en superficie = $[\Sigma n_i (x_i)^2]^{1/2} / \Sigma n_i = \Sigma n_i (x_i)^3 / \Sigma n_i (x_i)^2$ (9.10)
Promedio usando el cubo de la dimensión como factor de peso: promedio en volumen.
Promedio en volumen = $[\Sigma n_i (x_i)^3]^{1/3} / \Sigma n_i = \Sigma n_i (x_i)^4 / \Sigma n_i (x_i)^3$ (9.11)

y v es el volumen de la fase dispersa en partículas de tamaño x.

Distribución de Poisson

La distribución de Poisson tiene la forma:

$P(x = k) = e^{-\lambda} \lambda^k / k!$ (9.12)

donde k = 0, 1, 2, 3,…es el número de ocurrencias del evento o fenómeno, y el parámetro λ representa el número de veces que se espera que ocurra el fenómeno durante un intervalo dado. Por ejemplo, si el suceso estudiado tiene lugar en promedio 4 veces por minuto y interesa saber la probabilidad de que ocurra k veces dentro de un intervalo de 10 minutos, se usa un modelo de distribución de Poisson con $\lambda = 10 \times 4 = 40$. La forma de la distribución de densidad de probabilidad y la acumulativa se ven en la Figura 9.42.

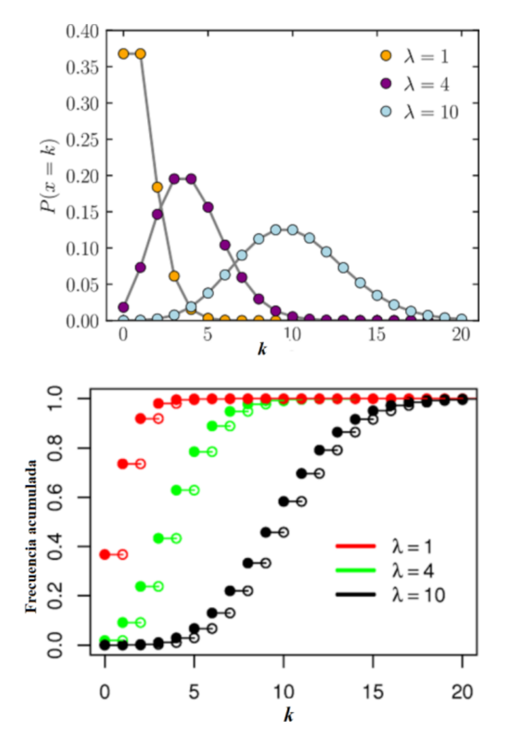


Figura 9.42 Izquierda: forma de la distribución de densidad de probabilidad de Poisson, derecha: Forma de la distribución acumulativa de Poisson. [80].

La media de la distribución de Poisson de la variable x es λ, e igual también a su varianza.

La distribución de Poisson es por ejemplo la de tamaños de los látex coloidales formados por polimerización en emulsión. La naturaleza de la reacción por pasos en polimerización en emulsión produce una distribución de longitudes de cadenas poliméricas P(*l*), donde *l* es un número entero. El radio de la esfera (proporcional a $l^{1/2}$) se supone que es representado por un entero.

Distribución Gaussiana[24] o normal

Tiene la forma:

$$P(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma)^{1/2}} \exp\left[-(x - \mu)^2/2\sigma^2\right] \qquad (9.13)$$

Donde μ es s la media (también puede ser la mediana, la moda o el valor esperado, según aplique), y σ es la desviación típica o estándar. σ^2 es la varianza.

Estrictamente, esta función no puede representar adecuadamente propiedades de partículas, las cuales deben ser siempre positivas, pero P(x) puede hacerse tan pequeño para desviaciones grandes con respecto a la media, que la distribución normal a menudo ajusta adecuadamente distribuciones experimentales relativamente angostas.

[24] La distribución normal no fue descubierta por Gauss sino por Abraham de Moivre en 1733, Su resultado fue ampliado por Laplace en su libro *Teoría analítica de las probabilidades* (1812), y en la actualidad se llama Teorema de De Moivre-Laplace. Sun asociación con Gauss se debe a que éstev la usó profusamente cuando analizaba datos astronómicos y algunos autores le atribuyen un descubrimiento independiente del de De Moivre.

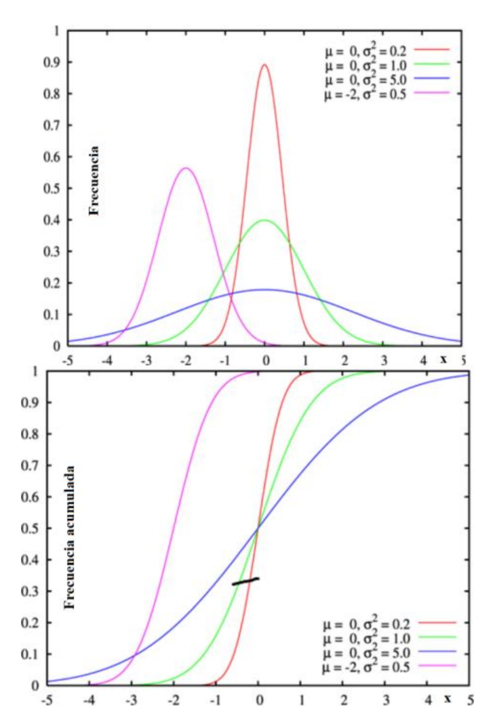


Figura 9.43: distribución normal izquierda: función de densidad de probabilidad, derecha: función acumulativa [80].

Distribución logarítmica

Hay una familia de distribuciones logarítmicas:

$$P(x) = C_n x^n \exp[-(\ln x - \ln x)^2/2\sigma_n^2] \quad (9.14)$$

$$1/C_n = (2\pi)^{1/2}\sigma_n x^{n+1} \exp[(x + 1)^2\sigma_n^2/2] \quad (9.15)$$

donde σ_n es el desvío estándar para ln x. Cuando n = -1, la ecuación (9.15) es igual a la normal para P(ln x). Con n = 0 es también encontrada en muchos sistemas. Las dispersiones que resultan de precipitación o condensación de soluciones o vapor sobresaturados, o por varias formas de subdividir materiales en masa a tamaño coloidal, suelen dar distribuciones logarítmicas. En ciencia coloidal son importantes sólo las de orden nulo (n = 0) y -1.

La distribución log normal tiene la forma:

$$\text{log normal: } v = \frac{100}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{y} \exp(-u^2)\,du \quad (9.16)$$

con u = ln (x/*a*), $a = x_{50}$ es la media. El desvío standard σ es:

$$\sigma = \frac{0{,}394}{\log(x_{90}/x_{50})} \quad (9.17)$$

Otras distribuciones propuestas en la literatura son [79]:

Bezemer-Schwarz: $v = 100 \exp(1/x_{máx} - a/x)$ (9.18)

Rosin-Rammler: $v = 100(1 - e^{-x/a})^{\sigma}$ (9.19)

Este tipo de distribuciones suele aparecer en emulsiones preparadas mecánicamente, aunque la dificultad de medir partículas submicrón conduce a ajustar estas ecuaciones a emulsiones relativamente gruesas. La **Figura 9.44** muestra la forma de las distribuciones acumulativas anteriores.

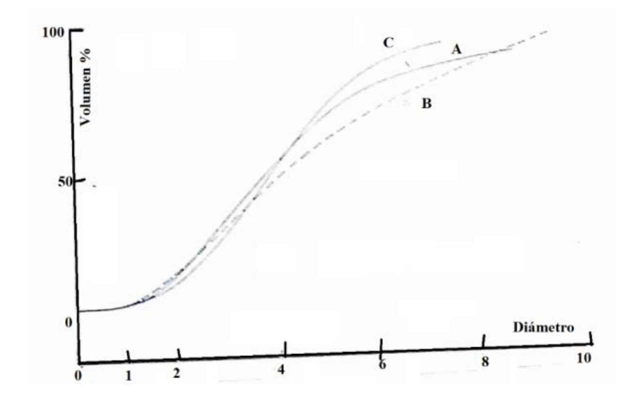


Figura 9.44: Forma de las funciones acumulativas para diámetro de gotículas de emulsiones, A: ecuación (9.16), B; ecuación (9.17) y C; ecuación (9.18). Las tres curvas son los mejores ajustes para los mismos datos con una media aritmética de 1,6 μm y un diámetro de volumen/área de 3,2 μm.

Otras funciones de distribución de tamaños

Se emplean también métodos numéricos de elaboración de las curvas de acumulación sobre la base de utilización de determinadas expresiones analíticas para la función de distribución y, en consecuencia, para la curva de acumulación. Este hecho permite, especialmente si se utiliza una computadora, reducir de modo sustancial el procesamiento de los datos experimentales obtenidos: en este caso el procedimiento se reduce a la determinación de los parámetros de la ecuación que describe la función de distribución por medio de varios puntos de la curva acumulativa. Se sobreentiende que al recurrir a estos métodos de cálculo es necesaria la confirmación experimental de la posibilidad de aplicar la función elegida que ajusta la curva de distribución.

Además de las curvas examinadas de distribución de las dimensiones por la masa de las partículas $f(R) = d(m/m_{máx})/dr$ (que se usa al examinar el análisis por sedimentación), se hace uso, a veces, también de otras distribuciones "renormalizadas", por ejemplo, la distribución diferencial de las dimensiones por el número de partículas N $f_N(R) = d(N/N_{máx})/dr$ y la distribución diferencial de los tamaños por la superficie de las partículas A $f_A(R) = d(A/A_{máx})/dr$, donde $N_{máx}$ es el número total de partículas, y $A_{máx}$, su superficie total. Entre estas funciones de distribución existe la siguiente relación:

$$f_N(R) = \frac{m_{máx}}{(4/3)\pi r^3 \rho N_{máx}} f(R) \quad (9.20)$$

$$f_A(R) = 4\pi r^2 f_N(R) \frac{N_{máx}}{A_{máx}} = \frac{3m_{máx}}{\rho r A_{máx}} f(R) \quad (9.21)$$

Asimetría

La asimetría de una distribución es medida en términos del tercer momento alrededor de <x>:

$$\mu_3 = \int_0^\infty (x- <x>)^3 P(x)dx \qquad (9.22)$$

para la distribución normal, $\mu_3 = 0$, mientras que para distribuciones logarítmicas es un valor positivo. Para Poisson $\mu_3 = \exp[\lambda(e^3-1)]$

Ajuste de datos experimentales a curvas de distribución

El proceso de explorar el ajuste de curvas de distribución a series de datos es mucho más fácil si se pude usar un método que involucre líneas rectas. Para distribuciones normales o log normales, es conveniente usar la curva acumulativa. El porcentaje y de material que tiene $x \leq x_i$ es

$$x_i = 100 \int_0^y p(x)dx \qquad (9.23)$$

Se puede obtener papel en el cual la ordenada y sea lineal y la abscisa sea x o log x., o usar las opciones de graficado de una hoja de cálculo. Las líneas cruzan y = 50 % en x = <x>, mientras que σ se puede encontrar por la relación

$$\sigma = <x> - X_{15,87\%} = x_{84,13\%} \qquad (9.24)$$

y su equivalente involucrando log x para σ (**Figura 9.45)**.

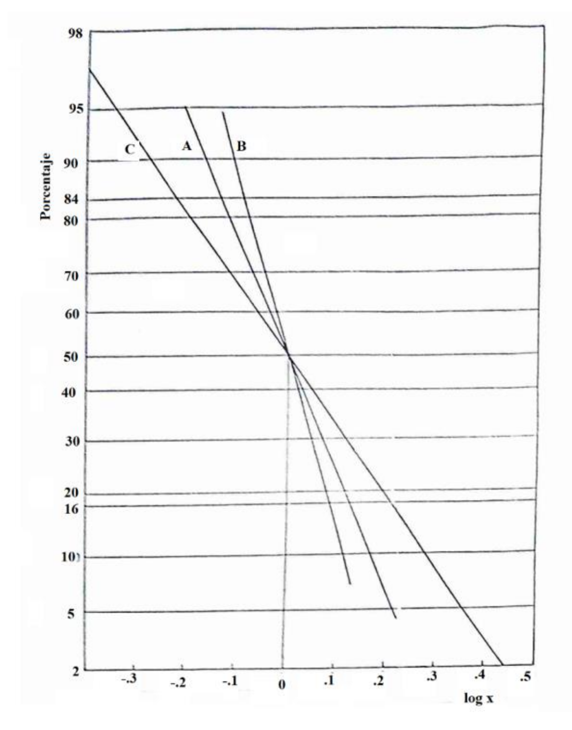


Figura 9.45: Las curvas de la figura (41) graficadas en papel de probabilidades logarítmico. La abscisa a 50 % da <x>, las de 16 % y 84 % determinan σ.

La comparación entre diversas distribuciones debe hacerse con los valores de mediana, moda, promedio aritmético, desvío standard, el momento de orden tres alrededores de la media, y el semiancho de la distribución (ancho de la distribución a la mitad de la altura).

DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS Y SU DISTRIBUCIÓN

En el laboratorio, el tamaño de las partículas de una emulsión es una de sus más importantes características. El tamaño de las partículas determinará la apariencia de una emulsión y tiene un gran efecto en la estabilidad de la misma.

La estabilidad y distribución de tamaños de la fase dispersa determina muchas propiedades del conjunto. Se pueden combinar proporciones fijas de aceite, agua y sólidos de varias maneras para obtener emulsiones con diferentes propiedades debido a diferentes tamaños de partículas, con sólo diferencias menores en el tipo de emulsificante y de contenido salino. Esas propiedades diferentes pueden llevar a diferentes características reológicas y de estabilidad para emulsiones de composición nominal idéntica.

La selección de protocolos óptimos de tratamiento puede depender significativamente de la distribución de tamaños de la fase dispersa. Por ejemplo, la centrifugación puede no ser efectiva en un sistema de alta viscosidad y fase dispersa de muy pequeñas dimensiones. Puede usarse la ley de Stokes para predecir el tiempo de centrifugación, que será mayor cuanto mayor sea la viscosidad del sistema y menor el tamaño de las partículas.

Para visualizar más fácilmente el tamaño de las partículas de una emulsión en relación con los objetos naturales, Sutheim [81] desarrolló las comparaciones de la Tabla 9.V.

Cuando disminuye el tamaño de las partículas en una emulsión, su apariencia cambia de blanco a transparente. Además, cuanto menores sean las partículas generalmente más estable es la emulsión.

W.C. Griffin resumió la apariencia de las emulsiones como función del tamaño de las partículas [82]. Su relación es útil para estimar cualitativamente el tamaño de las partículas de una emulsión con una mirada:

Tabla 9.V

Apariencia de las emulsiones dependiendo del amaño de partículas.

Tamaño de partícula	Apariencia
Macroglóbulos	Pueden distinguirse dos fases
Mayores que 1 μm	emulsión blanco lechoso
de 1 a aprox. 0,1 μm	emulsión azul-blancuzca
0,1 a 0,005 μm	gris semitransparente (translúcida)
0,005 μm o menor	Transparente (translúcida)

El tamaño de las partículas en una emulsión es una función de la naturaleza de las fases, la cantidad y tipo de surfactantes, y las técnicas de procesado.

Una fase sólida formará partículas que son características del sólido particular. La forma de las partículas fluidas, sin embargo, estará gobernada por las leyes de la termodinámica. La configuración más estable termodinámicamente en una gotícula emulsificada es la esférica, forma que minimiza el área superficial y consecuentemente la energía superficial de la partícula.

Generalmente, cuanto mayor sea la cantidad de surfactante, más pequeñas serán las partículas. Mejorando el HLB[25] del surfactante se mejorará la eficiencia del mismo y decrecerá el tamaño de las partículas.

La energía mecánica entregada al sistema durante la emulsificación puede también proveer la energía necesaria para achicar las partículas. Tanto la velocidad como la duración de la agitación pueden ser variados, así como el momento en el cual se agita la preparación. Mediante una vigorosa agitación en o cerca del punto de inversión, el efecto del mezclado mecánico es amplificado por la alta viscosidad de la emulsión. La técnica de la "fase espesa" reducirá entonces el tamaño de las partículas de algunas emulsiones. Cada sistema tiene su nivel de agitación y surfactante óptimos para esto, como se vev en la Figura 9.46.

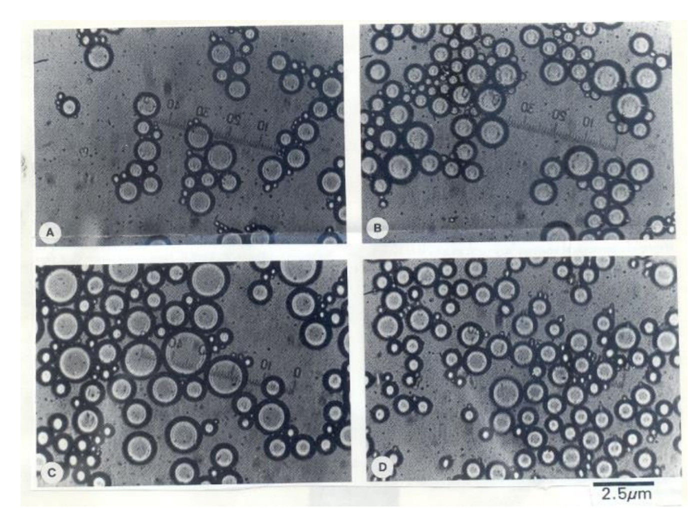


Figura 9.46: Tamaños de gotículas en las mezclas de hexadecano/ solución de CsDS luego de 30 s de emulsificación, A: 50 mM, B: 75 mM, C: 100 mM y D: 150 mM CsDS. Oh y col. observaron que a bajos tiempos de emulsificación, los glóbulos de emulsión tienen tamaños dependientes del tiempo de vida de las micelas, Cuanto mayor es el tiempo de vida de las micelas más difícil es que éstas se desarmen y transfieran sus moléculas de surfactante a las interfases hidrocarburo-agua, por lo que los glóbulos son más grandes. Para SDS el tiempo de vida máximo está en la concentración de 200 mM, y puede verse en esta figura que a igualdad de tiempo de agitación esta concentración corresponde al mayor tamaño de gotículas, en una emulsión Q/W de hexadecano/agua. Sin embargo, si el tiempo de emulsificaci6n es suficiente (1 minuto en las condiciones del experimento), las gotículas son todas de aproximadamente el mismo tamaño (o más bien la misma distribución de tamaños) porque el proceso de transferencia ha tenido tiempo de realizarse por completo aún con las micelas más estables, además de haberse entregado al sistema suficiente energía **[58].**

La distribución de tamaños de partículas de una emulsión se puede caracterizar por microscopio (óptico, UV, electrónico), difracción de rayos X o electrónica, constante dieléctrica, etc.

Orr y Dallavalle [83 enlistan nueve tipos de equipamiento para la determinación de tamaños de partículas:

Tabla 9.VI

Equiámiento para determinacióndel tamaño de partículas.

Radio de la	Determinado por

[25] *Hydrophile-lipophile balamce*, equilibrio hidrófilo-lipófilo.

partícula (μm)	
0,25-250	Microscopio óptico
0,0005-5	Microscopio electrónico
0,5-300	Sedimentación líquida
1 - 200	Sedimentación gaseosa
0,0005-50	Sedimentación con centrífuga
0,1-100	Impactación
0,1-30	Difusión de luz y transmisión
0.005-0,05	Difusión de rayos X

Pueden usarse contadores de colonias biológicas para determinar tamaño de partículas, como el Coulter Counter.

Microscopios Opticos

La microscopía es la última palabra en la determinación de la distribución de tamaños de sistemas dispersos [84-87]. Se usa como método de comparación para calibrar otros métodos de medición de tamaños [88-93]. En las determinaciones microscópicas se debe tener en cuenta el límite de resolución, que establece una dimensión mínima capaz de ser distinguida. El límite de resolución es la distancia más pequeña entre puntos distinguibles separados. Para un microscopio óptico, el poder de resolución δ está dado por:

$$\delta = \frac{\lambda}{2\eta \text{ sen } \alpha} \qquad (9.25)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz empleada, η el índice de refracción del medio de inmersión (= 1 si es aire), y 2α es el ángulo subtendido por el objetivo del microscopio a su distancia focal desde el centro del campo de visión. El poder de resolución es máximo con luz visible a $\lambda \approx 200$ nm. Notar que la profundidad del foco (distancia a la cual se obtienen imágenes nítidas) disminuye al aumentar la magnificación para la misma longitud de onda. También disminuye el campo de visión.

Se puede obtener un mayor poder de resolución con un microscopio electrónico, que trabaja con menor λ, del orden de 1 nm. Sin embargo, existen muchos problemas y se introducen artefactos (es decir, modificaciones producidas por el sistema de medida en la muestra), debido a que se debe trabajar en alto vacío, lo que produce evaporación de las muestras, y a modificaciones producidas por la gran cantidad de energía irradiada sobre la muestra.

El uso de microscopios para determinar los tamaños de partículas requiere una delgada capa de emulsión y frecuentemente resulta en una aglomeración o coalescencia durante la preparación de la muestra. En microscopía, debido a que ver es creer, hay una tendencia a ignorar estos problemas de muestreo y a alcanzar conclusiones a veces basadas en artefactos creados por el método de muestreo o a peculiaridades de la técnica de observación microscópica.

Una vez conocidos y solucionados estos problemas, el microscopio puede ser visto como el instrumento único mas importante para caracterización de emulsiones. En circunstancias apropiadas puede dar información acerca de las cantidades relativas de agua, aceite y sólidos en el sistema, sus interacciones o asociaciones, la distribución de tamaños de la fase dispersa y la velocidad de coalescencia de las gotas dispersas. Varias técnicas microscópicas pueden ser usadas para definir no sólo la naturaleza física de la muestra, sino también la composición química, tanto mineral como orgánica.

El microscopio óptico es uno de los más comúnmente usados para este trabajo. La coalescencia en emulsiones O/W se reduce agregando a la muestra una solución concentrada de gelatina. Para observaciones con luz transmitida se requieren muestras lo suficientemente delgadas como para dejar pasar la luz, lo que generalmente se hace aplastando la muestra entre porta y cubreobjetos. Debe cuidarse asegurar

que las láminas estén apropiadamente preparadas para aceptar la fase continua. Una superficie hidrofílica de vidrio, por ejemplo, puede invertir una emulsión W/O a una O/W. La determinación correcta de algo tan básico como la naturaleza de la fase continua puede ser difícil con emulsiones inestables. Frecuentemente es necesario observar cuidadosamente el comportamiento de la muestra en alojamientos tanto hidrofílicos como oleofílicos. Cuando la inestabilidad de la emulsión hace difícil la preparación y observación de la muestra, un congelamiento rápido puede evitar los cambios de la emulsión debidos a la preparación y manejo de la misma.

El tamaño de los glóbulos se determina con un ocular graduado calibrado con un micrómetro de platina. Se cuentan grupos de varios tamaños y se comparan con cuentas de tipos similares de emulsión. Para minimizar errores, deben contarse al menos 1000 glóbulos, usando al menos dos portaobjetos y varios campos no contiguos en cada portaobjetos. El foco se varía para examinar varias profundidades de la película. Si se desea una nivel de confianza de un 10 % deben ser medidas unas 150 partículas, mientras que para un nivel de confianza del 5 % se deben contar unas 740 [93]. Estos números son sólo una guía, y la confianza de la distribución determinada dependerá mucho de la naturaleza de la misma distribución de tamaños. Debe tenerse especial cuidado de no introducir un factor de sesgo humano, como la tendencia a despreciar tamaños muy grandes o muy pequeños en el recuento.

Los programas actuales de análisis computacional de imagen permiten estudiar la distribución de tamaños en corto tiempo y sin el trabajo tedioso del procedimiento manual. pueden sacarse fotografías digitalizadas de las imágenes microscópicas para ser analizadas con estos programas en un ordenador. Para proveer un patrón de comparación, se puede introducir en la muestra un objeto cuyo tamaño se conozca, por ejemplo un cabello cuyo grueso se mide con el ocular micrométrico (Figura 9.47).

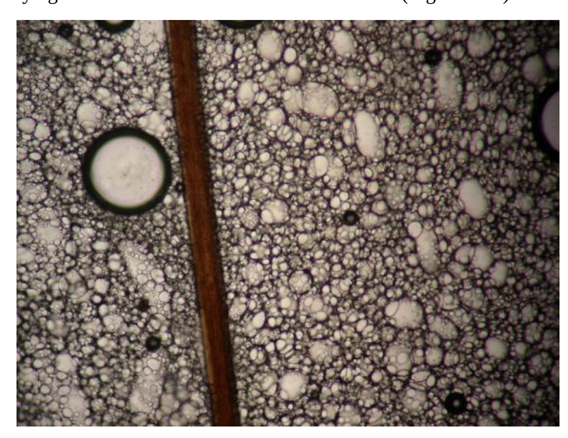
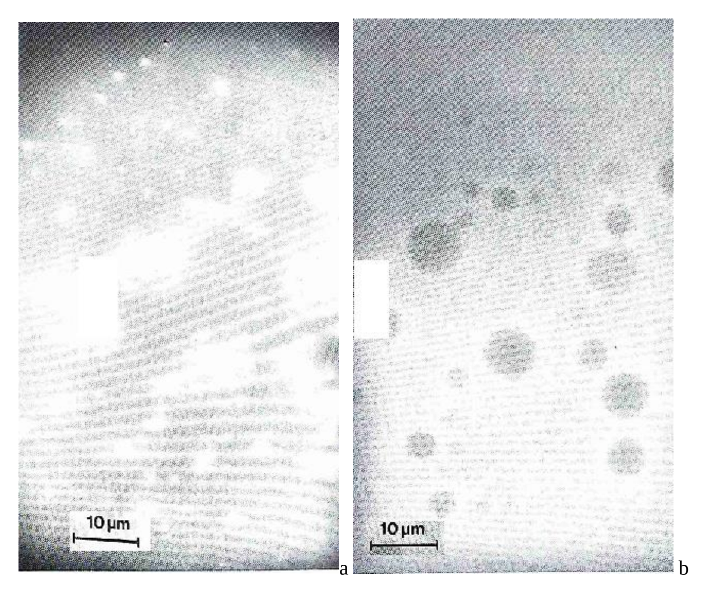


Figura 9.47: ejemplo de la inclusión de un cabello para calibrar la medición de tamaños en una emulsión O/W de parafina en agua con una mezcla de C_{16}TAB y Oleato de, sodio en relación 0,25 0,75. El cabello tiene un ancho de 0.090 mm. Luz común, X 100 [60].

Estos programas trabajan a partir de fotografías o directamente tomando la imagen del microscopio, proporcionando recuentos de gran cantidad e incluso la representación de los resultados y el ajuste a alguna curva de distribución standard, proporcionando los parámetros estadísticos de la misma.

Sin embargo, los métodos computarizados pueden dar medidas incorrectas, como se muestra en la Figura 9.48, ilustrando cómo pueden ser medidas incorrectamente partículas que están ligeramente fuera de foco. Los campos usados para determinar el tamaño de las gotículas deben ser seleccionados cuidadosamente para que las mediciones sean confiables.



a b

Figura 9.48: fotomicrografías de una emulsión W/O, a: con luz blanca y b: con fluorescencia bajo luz azul-violeta. Con luz blanca las gotitas de agua debido a reflexiones internas que producen un halo pueden producir una estimación incorrecta del tamaño en un equipo automático. Con fluorescencia las gotas de agua se ven como círculos negros en el campo fluorescente de aceite y son significativamente más fáciles de medir. Pero las gotículas que están arriba o abajo del plano focal serán aún medidas incorrectamente.

Para determinaciones manuales, pueden tomarse fotos y trazar al azar líneas sobre ella, midiendo todas las partículas tocadas o cruzadas por la línea. Debe tenerse cuidado con los sesgos personales, ya que algunos operadores pueden tener tendencias a despreciar las partículas grandes, lo que afecta la distribución de masas, o las partículas pequeñas, lo que afecta la distribución en número.

Las partículas menores de 0,5 µm comienzan a aproximarse al límite de lo mensurable en el microscopio óptico y frecuentemente se pueden detectar partículas pero no medidas apropiadamente debido a limitaciones de la resolución y la profundidad de foco o campo del sistema óptico.

Determinación de la distribución de tamaño de las particulas por análisis computacional.

Un ejemplo de análisis de distribución de tamaños computacional es el de la emulsión de la fotografía de la Figura 9.47. Se usó el programa Pixcavator IA. Era una emulsión O/W de parafina líquida 15 % en solución de $C_{16}TAB$: oleato de sodio en tres proporciones diferentes. El programa arrojó para uno de los ensayos los resultados mostrados en la Tabla 9.VII_

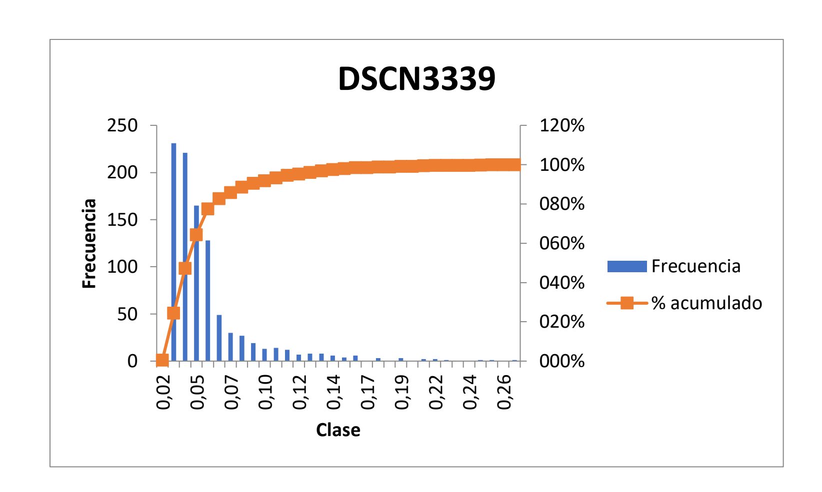
Tabla 9.VII

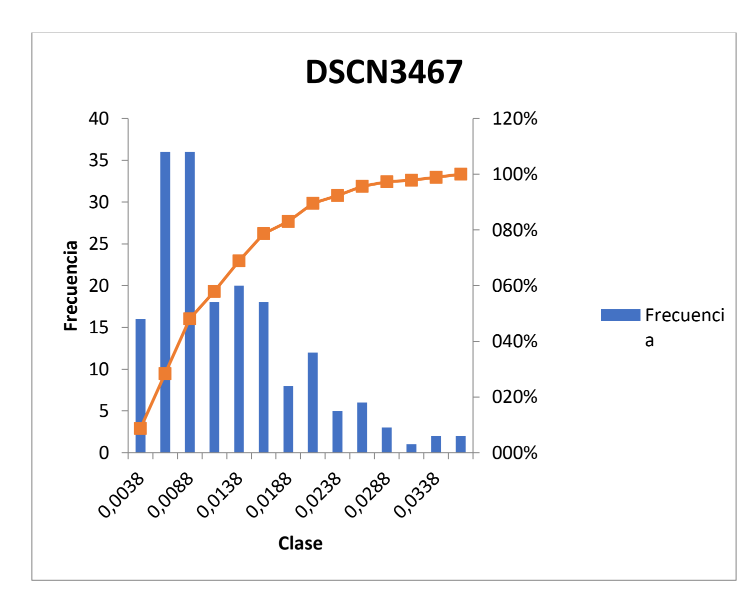
Ejemplo de resultados numéricos para $C_{16}TAB$: oleato de sodio 0,25:0,75 dados por el rograma Pixcavator IA.

Clase	*Frecuencia*	*% acumulado*
0,02	5	0,52%
0,03	231	24,41%
0,04	221	47,26%

0,05	165	64,32%
0,06	128	77,56%
0,06	49	82,63%
0,07	30	85,73%
0,08	27	88,52%
0,09	19	90,49%
0,10	13	91,83%
0,10	14	93,28%
0,11	12	94,52%
0,12	7	95,24%
0,13	8	96,07%
0,14	8	96,90%
0,14	6	97,52%
0,15	4	97,93%
0,16	6	98,55%
0,17	0	98,55%
0,18	3	98,86%
0,18	0	98,86%
0,19	3	99,17%
0,20	0	99,17%
0,21	2	99,38%
0,22	2	99,59%
0,22	1	99,69%
0,23	0	99,69%
0,24	0	99,69%
0,25	1	99,79%
0,26	1	99,90%
0,26	0	99,90%
y mayor...	1	100,00%

Ejemplos de presentaciones gráficas de histogramas y distribuciones acumulativas para tres mezclas de surfactantes de diferentes proporciones se muestran en la Figura 9.49.


DSCN3339
250
200
150
100
50
0
120%
100%
080%
060%
040%
020%
000%
Frecuencia
0,02
0,05
0,07
0,10
0,12
0,14
0,17
0,19
0,22
0,24
0,26
Clase
Frecuencia
% acumulado


DSCN3467
40
35
30
25
20
15
10
5
0
120%
100%
080%
060%
040%
020%
000%
Frecuencia
0,0038
0,0088
0,0138
0,0188
0,0238
0,0288
0,0338
Clase
Frecuenci
a

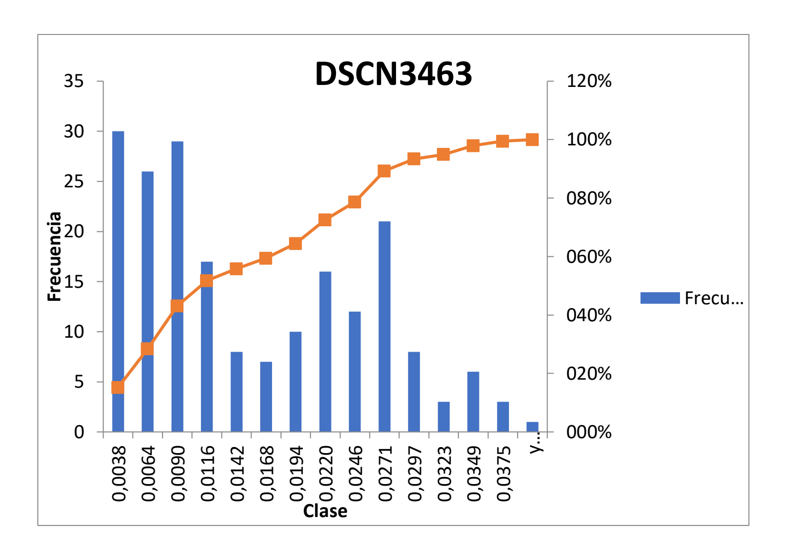


Figura 9.49: histogramas y curvas acumulativas enteegadas por el programa Pixcavator IA..

Y a continuación las curvas suavizadas con el análisis estadístico de las deconvoluciones, en caso de distribuciones multimodales, también entregadas por el programa Pixcavator IA .(Figuras 9.50 a 9.53).

.

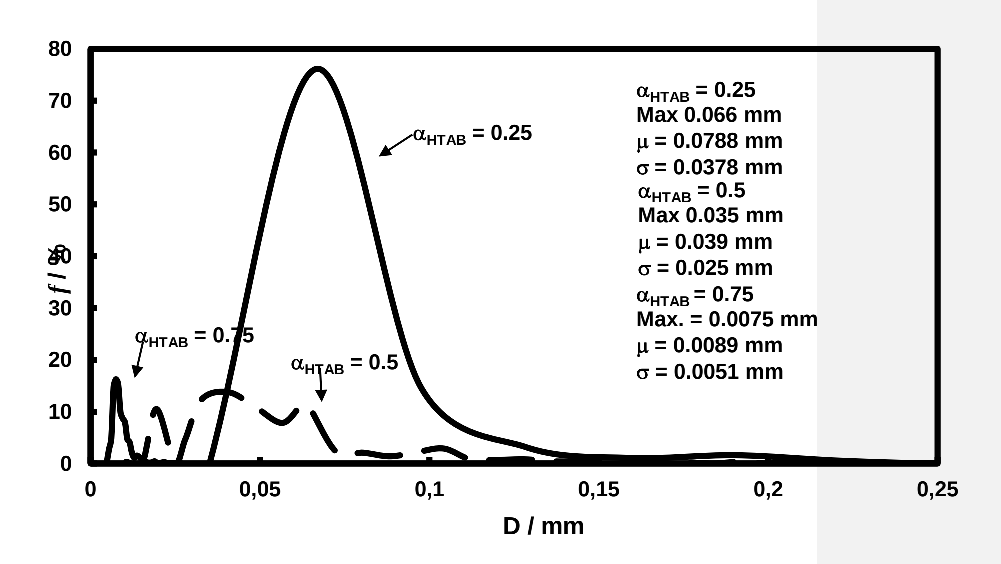


Figura 9.50: Efecto del cambio de proporción de los componentes en la mezcla de surfactantes. Tamaño de gotitas para diferentes fracciones molares de bromuro hexadeciltrimetilamonio en la mezcla con oleato de sodio (α_{HTAB}), entregadas por el programa Pixcavator IA

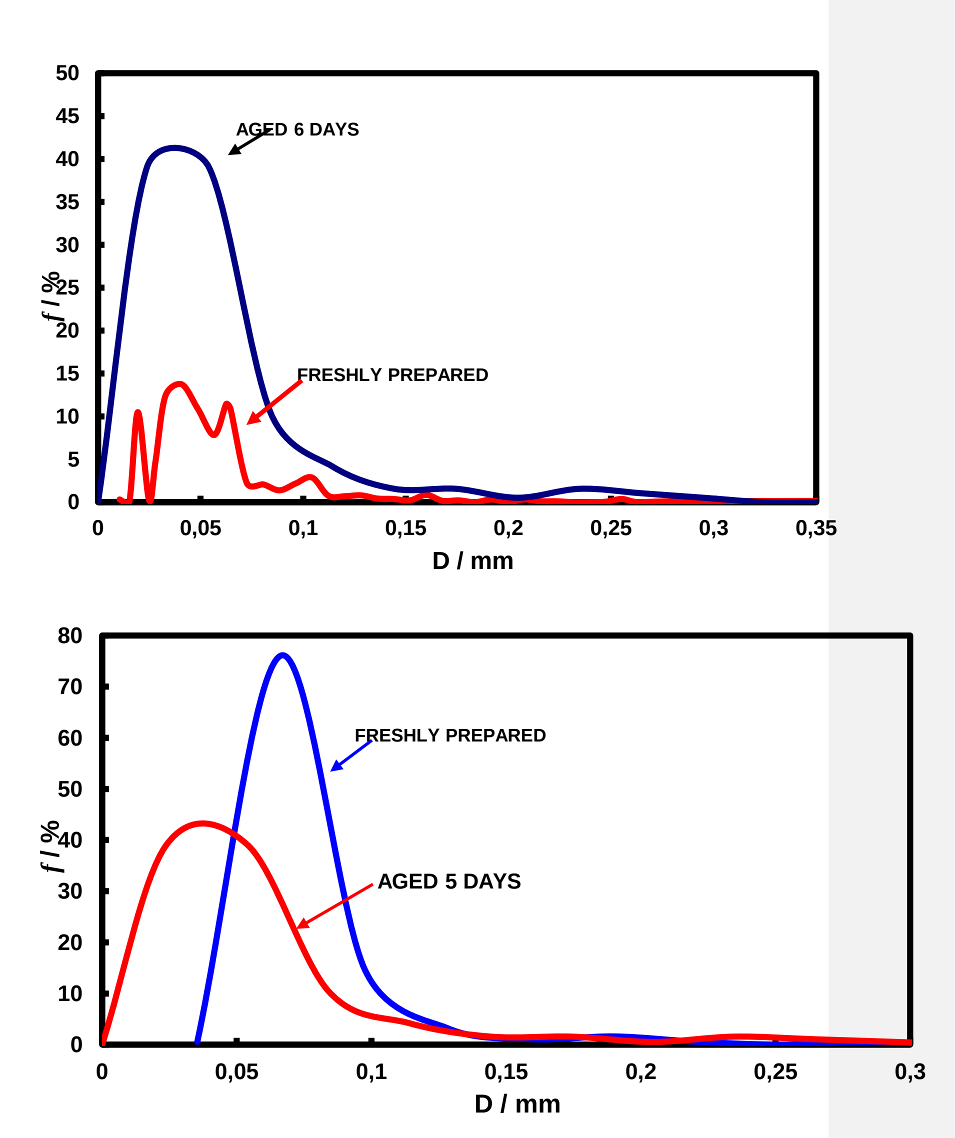


Figura 9.51: Estudio de la evolución de la distribución de tamaño de gotas por envejecimiento, arriba α_{HTAB} = 0,75, abajo α_{HTAB} = 0,25, entregadas por el programa Pixcavator IA

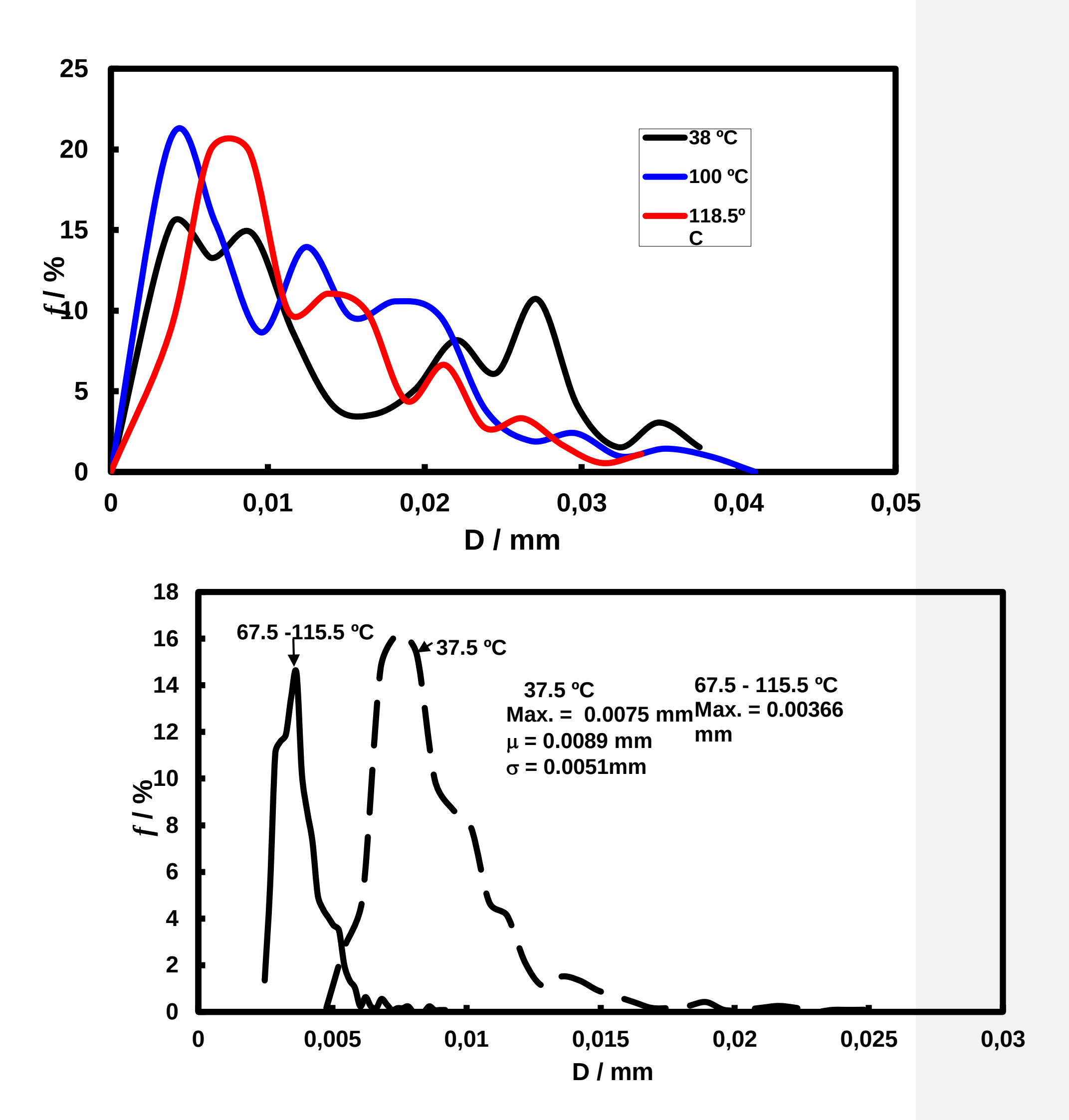


Figura 9.52: Efecto de la temperatura sobre la distribución de tamaños de gotitas para arriba: α_{HTAB} = 0,5. Abajo: α_{HTAB} = 0,75, entregadas por el programa Pixcavator IA

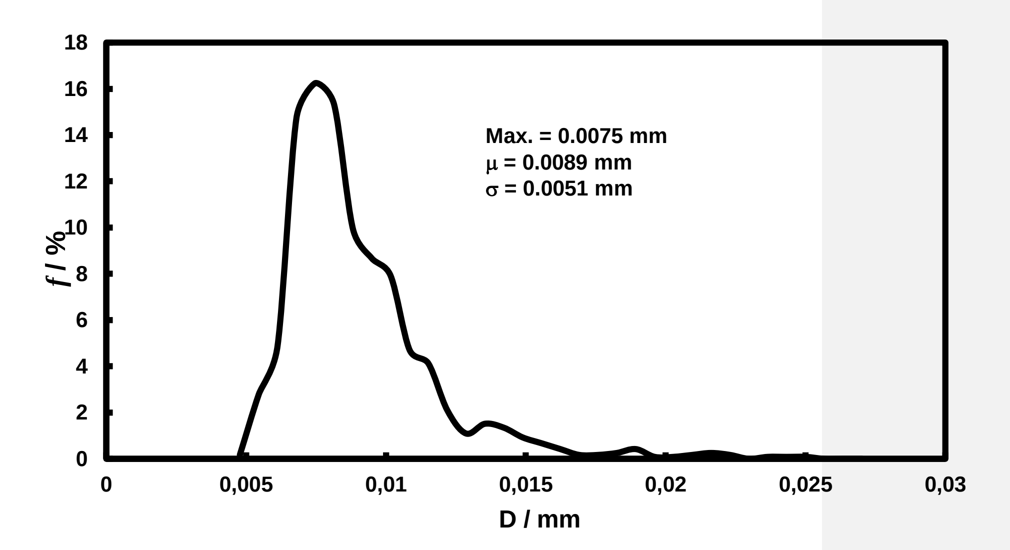


Figura 9.53: Distribución de tamaños para α_{HTAB} = 0,75, entregadas por el programa Pixcavator IA

Microscopio confocal

El **microscopio confocal (**Figura 9.54) es un microscopio que emplea una técnica óptica de imagen para incrementar el contraste y/o reconstruir imágenes tridimensionales utilizando un colimador de orificio delimitante para eliminar la luz desenfocada o destellos de la lente en especímenes que son más gruesos que el plano focal. El colimador es una apertura localizada delante del fotomultiplicador que evita el pasaje de fluorescencia de las regiones de la muestra que no están en foco, la luz que proviene de regiones localizadas por encima o por debajo del plano focal no converge en el colimador y no es detectada por el fotomultiplicador. Esta técnica ha ido adquiriendo cada vez mayor popularidad entre las comunidades científica e industrial.

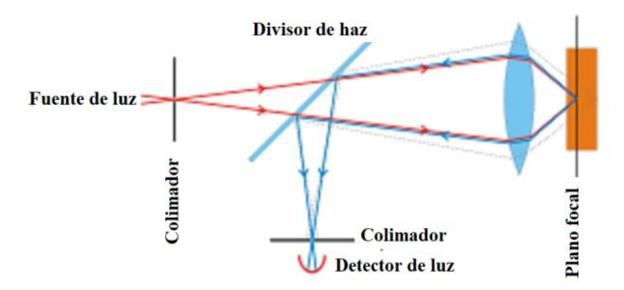


Figura 9.54: Principios en los que se basa la microscopía confocal. Un microscopio confocal utiliza iluminación puntual y un colimador en un plano óptico conjugado en frente del detector para eliminar la información que está fuera del plano focal. Sólo la luz que está dentro de este plano puede ser detectada, de modo que la calidad de imagen es mucho mejor que las de campo amplio. Puesto que sólo se ilumina un punto cada vez en el microscopio confocal, se requiere una exploración sobre un raster[26] regular en el

[26] Una imagen en mapa de bits, **imagen** raster (calcos del inglés) o **imagen de píxeles** es una estructura o fichero de datos que

espécimen para obtener imágenes bi o tridimensionales. La delgadez del plano focal se define mayormente como el cuadrado de la apertura numérica de la lente del objetivo y también por las propiedades ópticas del espécimen y el índice de refracción del ambiente.

El microscopio confocal resuelve algunos de esos problemas y adiciona una nueva dimensión al análisis por microscopia óptica. El microscopio confocal digitaliza la información de intensidad en un campo de visión y ajustando el foco en una profundidad significativa hace posible reconstruir una imagen que está en foco en una profundidad significativa en la muestra. A través de estsa reconstrucción la imagen óptica que puede ser producida provee más información acerca de asociación entre las fases acuosa, hidrocarbonada y sólidos. La Figura 9.55 muestra una serie de fotografías microscópicas confocales de una típica emulsión. El diámetro de las gotitas de aceite crece a medida que el plano focal pasa en secciones a través de la gotícula.

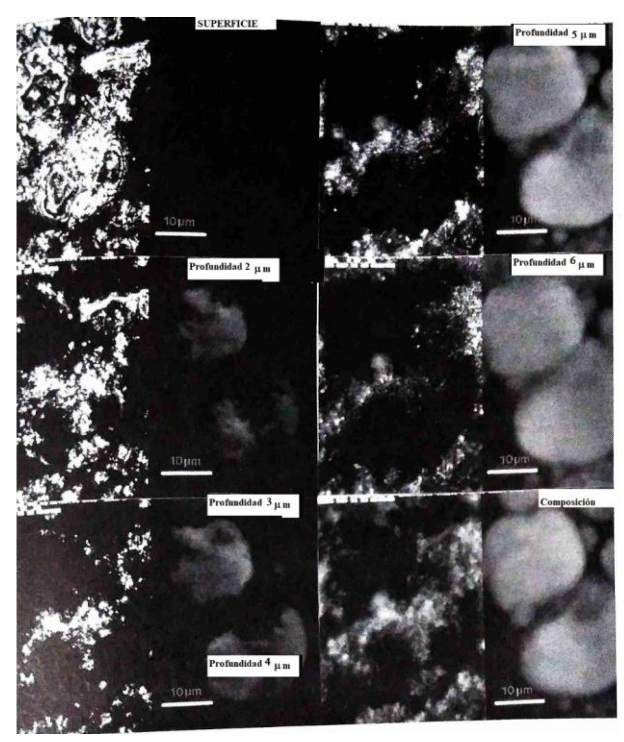


Figura 9.55: esta serie de microfotografías confocales son una composición de observaciones con luz polarizada (izquierda) para mostrar las arcillas y luz fluorescente (derecha) para mostrar el componente oleoso. La técnica confocal permite digitalizar los datos de imágenes enfocadas a profundidades discretas de la muestra, simulando cortes de la muestra a diferentes profundidades. El incremento del tamaño aparente de la gota de aceite es debido a observaciones tomadas progresivamente más cercsa del centro de la gota. Esta técnica facilita caracterizar ls relación entre las fases dispersas y los sólidos. La reconstrucción de la imagen con las distintas observaciomnes puede dar una imagen con sensación de profundidad, similar a las dadas por microscopia electrónica de barrido [58].

Microscopia de luz reflejada

representa una rejilla rectangular de píxeles o puntos de color, denominada **matriz**, que se puede visualizar en un monitor, papel u otro dispositivo de representación.

Cuando la muestra es opaca y no puede ser adelgazada lo suficiente para utilizar la microscopía por transmisión, una técnica alternativa es el uso de luz reflejada. Un esquema del dispositivo usado es el de la **Figura 9.56**. La muestra se coloca en un pequeño contenedor o en un portaobjetos. Frecuentemente se coloca un cubreobjetos sobre la muestra y se usa una gota de aceite de inmersión para lentes. Esto permite enfocar más allá del cubreobjetos y observar la muestra a un nivel más profundo, donde no hay burbujas (Figura 9.57).

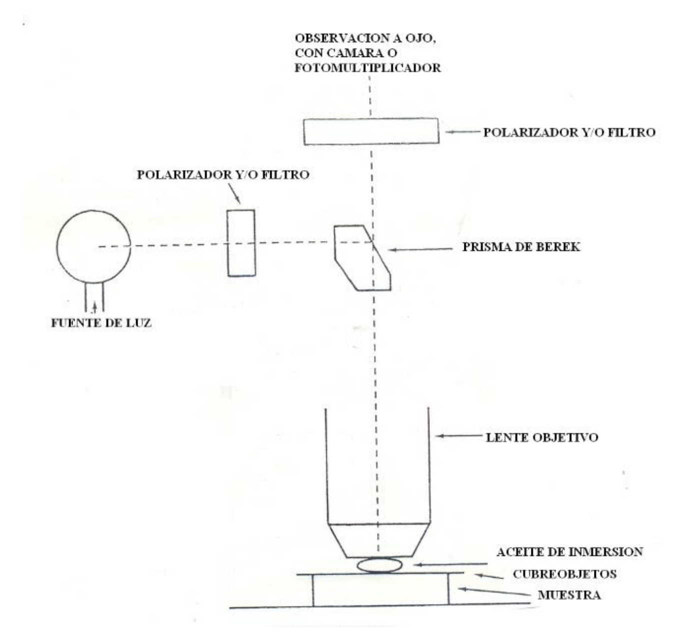


Figura 9.56.-Esquema del microscopio óptico en forma de luz reflejada. [58].

Pueden usarse objetivos al aire o inmersos en aceite. Los objetivos de inmersión en aceite requieren un cubreobjetos sobre la muestra y una gota de un aceite de índice de refracción apropiado entre el objetivo y el portaobjetos. Esta disposición tiene la ventaja de una mayor resolución. La fuente de luz puede ser luz común o polarizada, blanca (lámpara de tungsteno) para observación de sólidos. o luz azul-violeta apropiadamente filtrada (lámpara de mercurio de alta presión) para excitar la fluorescencia de la fase oleosa. Para investigar el comportamiento flourescente. La luz reflejada azul-violeta o ultravioleta es filtrada. y sólo la luz fluorescente de mayor longitud de onda. es enviada al detector. Otras técnicas como la iluminación en campo oscuro permiten contar las partículas, pero no determinar su tamaño. Las gotículas se ven sólo como puntos luminosos en un fondo oscuro.

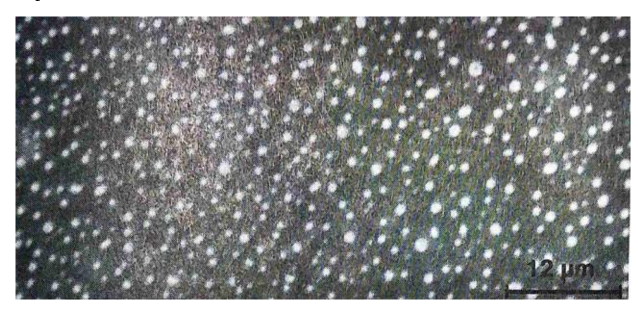


Figura 9.57: fotomicrografía (luz blanca, reflexión) mostrando burbujas de aire atrapadas en la interfase entre cubreobjetos y la muestra. Pueden ser fácilmente confundidas con la fase dispersa, en especial en el modo de transmisión [58].

Las arcillas y otros sólidos pueden ser transparentes a la luz transmitida, y en esos casos, la observación con luz polarizada es una herramienta útil. Para mejorar la observación del aceite, puede usarse el comportamiento fluorescente de muchas fases orgánicas. Para ello debe hacerse incidir luz ultravioleta o violeta en la muestra, y observar la luz fluorescente en la región visible. En ese caso, las arcillas son invisibles, salvo que tengan alguna sustancia adsorbida florescente. En este último caso, la florescencia del material libre y adsorbido puede ser de diferente color. La figura 9.58 muestra la fluorescencia de betún asociado con arcillas en contraste con betún relativamente libre del mineral. El diferente comportamiento de fluorescencia puede ser indicativo de que un partículas componente del petróleo se combina con el mineral.

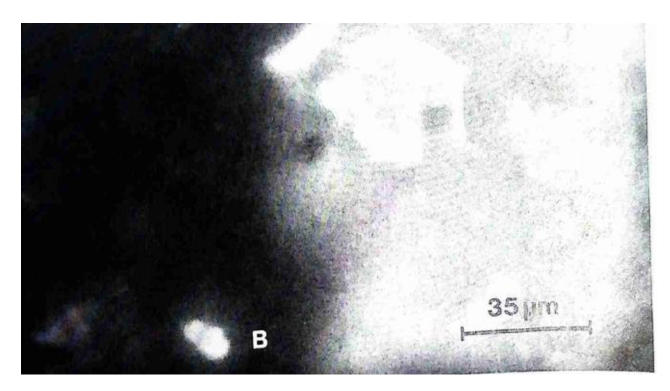


Figura 9.58. El comportamiento de fluorescencia de la fase orgánica puede ser un importante indicador de la composición de la fase hidrocarbonada o de interacciones aceite-sólidos. Esos componentes del petróleo, betún asociado con arcillas vs. betún libre de mineral difieren claramente en comportamiento de fluorescencia, indicando composiciones diferentes de las fases orgánicas o diferentes interacciones aceite-mineral. En esta fotografia en blanco y negro el componente hidrocarbonado que fluórese en azul (B), que es el material libre de arcilla, se ve más brillante que el componente que fluoresce en amarillo (Y), que es el material asociado a la arcilla. [58].

La técnica de fluorescencia es particularmente útil con emulsiones O/W, en las cuales las gotitas de aceite aparecen brillantes en un fondo negro, ya que el agua no muestra fluorescencia. Como ejemplos la Figura 9.59 a muestra una emulsión O/W en luz blanca. Aunque son visibles partículas de arcilla y otros sólidos, hay poca evidencia de gotas de aceite. En la Figura 9.59 b bajo luz de fluorescencia se ve claramente la fase hidrocarbonada como puntos brillantes, aunque ahora la arcilla es invisible en el fondo oscuro. Este tipo de imágenes de alto contraste es particularmente útil para recuento de partículas y determinación de distribución de tamaños en forma automática. Sin embargo, el tamaño de las gotitas que no están exactamente enfocadas puede ser incorrectamente determinado.

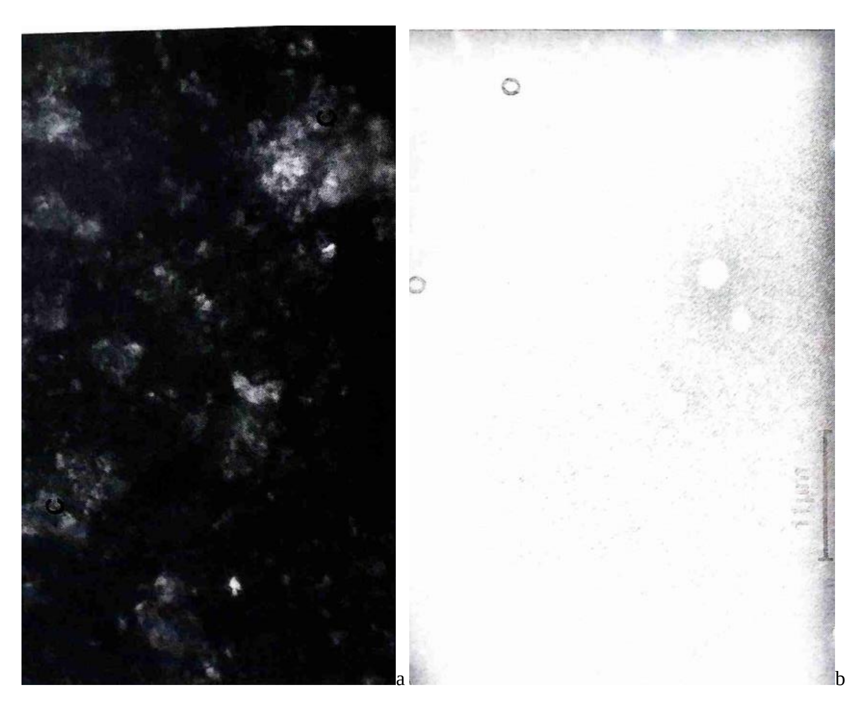


Figura 9.59: a: fotomicrografía de luz polarizada blanca en modo reflejado de una emulsión O/W diluida con un significativo contenido de sólidos. Las partículas de arcilla © aparecen brillantes pero las gotitas de aceite no se pueden ver; b: la misma muestra observada en modo fluorescente mostrando gotitas brillantes de aceite en la fase acuosa continua oscura. Las partículas de arcilla no se pueden ver. En consecuencia, ambas técnicas de caracterización son complementarias [58].

Otro caso de emulsiones que se pueden analizar con esta técnica son las múltiples como la de la Figura 9.60 .

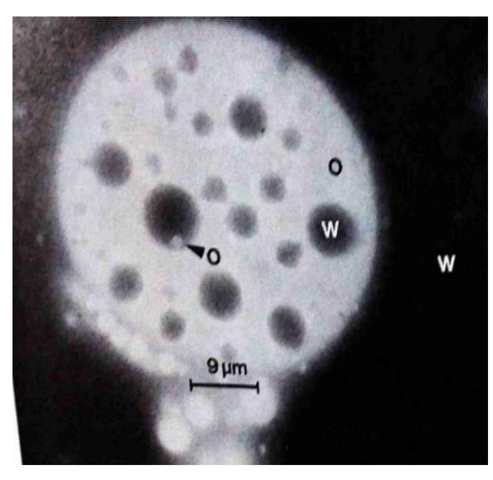


Figura 9.60: microfotografía óptica usando luz fluorescente reflectada mostrando una emulsión múltiple W/O/W/O que es extremadamente difícil de caracterizar por técnicas convencionales. La fase continua

acuosa (W, oscura) muestra una gran gota de aceite dispersada (O, brillante) que contiene una gotita de agua que a su vez contiene aceite emulsificado. la caracterización de emulsiones múltiples complejas como esta de aceite en agua en aceite en agua puede ser llervada a cabo solo mediante técnicas microscópicas [58].

Un problema potencial con la microscopía óptica, especialmente con el uso de potentes lámparas UV, es un calentamiento localizado de muestra, que puede ser suficiente para romper la emulsión en sistemas marginalmente estabilizados. Esto es ilustrado en la serie de fotografías de la Figura 9.61, cuya primera imagen es una emulsión múltiple W/O/W bajo luz blanca que se rompe luego de una corta observación en modo fluorescencia bajo luz azul-violeta.

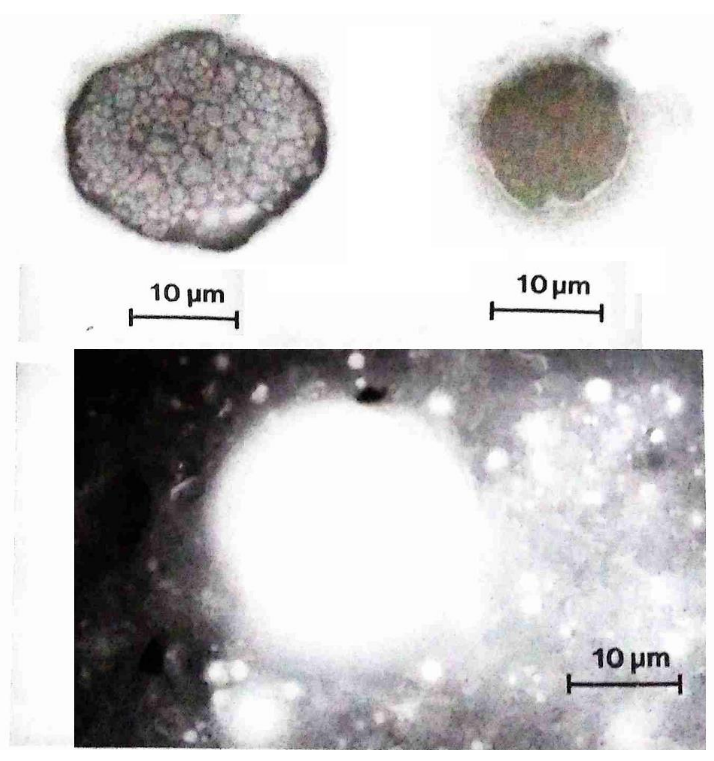


Figura 9.61: efecto desestabilizador del calentamiento. La foto superior muestra una emulsión W/O/W vista con luz blanca por reflexión, que luego de una corta observación por fluorescencia con luz azul-violeta se rompe y da una emulsión O/W (abajo) [58],

ULTRAMICROSCOPIO Y MOVIMIENTO BROWNIANO

El ultramicroscpio ilumina lateralmente a las partículas, que se ven brilllantes sobre un campo oscuro. Se puede detectar el efecto Tyndall y estudiar el movimiento browniano, pudiendo detectarse partículas tan pequeñas como 5 nm, pero la resolución es baja y no se ven detalles. Es útil en métodos de medición basados en movimiento de partículas individuales como respuesta a fuerzas externas tales como difusión, sedimentación y flujo viscoso. Una observación seriada con microscopio de transmisión, capturada con una cámara de video y tratada con un programa apropiado de computación puede dzar el mismo resultado. El movimiento térmico de las moléculas del medio de dispersión es acompañado de

impactos de dichas moléculas contra la superficie de las partículas de la fase dispersa, llevando al desplazamiento de estas últimas por acción de los choques, fenómeno denominado *movimiento browniano*.

El desplazamiento de cada partícula en un intervalo de tiempo determinado Δt se puede proyectar sobre un eje x orientado arbitrariamente en el espacio **(Fig.ura 9.62)**.

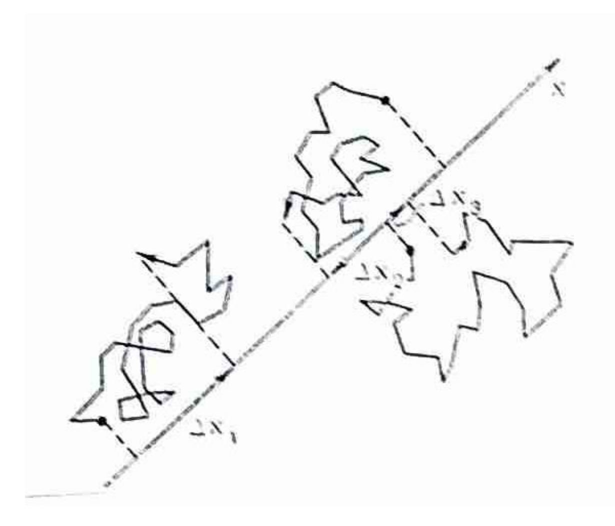


Figura 9.62: Trayectorias del movimiento browniano de diversas partículas y su proyección sobre un eje x arbitrario.

Puesto que el desplazamiento de cada partícula es aleatorio, las proyecciones correspondientes del desplazamiento de las partículas primera, segunda, tercera, etc. Δx_1, Δx_2, Δx_3,... también son aleatorias tanto en signo como en módulo. Debido a ello, el desplazamiento medio

$$\overline{\Delta x} = \sum_i \Delta x_i / N \qquad (9.26)$$

de todas las N partículas, para un número N lo suficientemente grande resulta igual a cero: $\langle \Delta x \rangle = 0$ (en ausencia de flujo de líquido orientado o de gradiente de concentración de la fase dispersa). Para caracterizar la intensidad del movimiento browniano de las partículas de la fase dispersa es necesario efectuar el promedio de los cuadrados de las proyecciones del desplazamiento. La magnitud

$$(\Delta x^2)^{1/2} = (\sum_i \Delta x_i^2 / N)^{1/2} \qquad (9.27)$$

es la media cuadrática del desplazamiento de las partículas. Con el aumento del tiempo de observación Δt crece también el desplazamiento de las partículas $(\Delta x^2)^{1/2}$. La teoría del movimiento browniano establece la relación cuantitativa entre estas magnitudes:

$$(\Delta x^2)^{1/2} = 2D\Delta t \qquad (9.28)$$

Esta relación fue establecida por Einstein y von Smoluchowski en 1905-1906.

La Figura 9.63 muestra la posibilidad de seguir la trayectoria de partículas combinado un microscopio con una cámara filmadora y un programa de computadora, además de poner en evidencia la restricción cinética en sistemas ordenados de partículas por la repulsión electrostático.

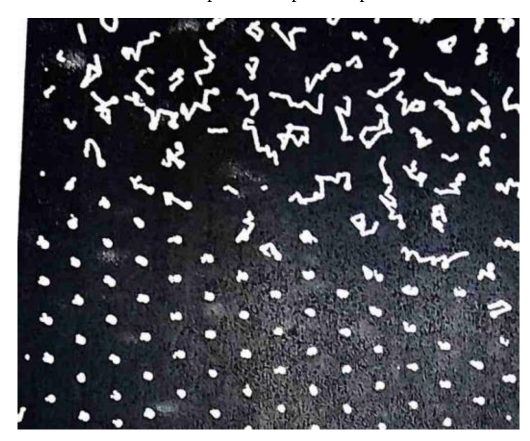


Figura 9.63: Trayectoria de partículas de látex (diámetro 0,3 μm, densidad de carga -1,3 μC/cm^2, Φ= 0,02) la parte superior de la muestra corresponde a suspensión desordenada y la inferior ordenada. Las partículas fueron fotografiadas secuencialmente con una cámara de TV en un microscopio y luego la imagen de video se transformó con un programa de análisis de datos gráficos en la imagen bidimensional. Claramente en la región ordenada el movimiento térmico de las partículas está fuertemente restringida alrededor de los puntos de la red ordenada pur repulsión electrostática, a diferencia de la región desordenada donde se puede ver claramente las trayectporias Brownianas. Es decir, aunque la suspensión era macroscópicamente homogénea, microscópicamente no lo era [68], tomado de [94, 95].

Difusión

El coeficiente de difusión para partículas esféricas tiene la forma:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A} = \frac{kT}{6\pi\eta r} \qquad (9.29)$$

conocida como ecuación de Stokes - Einstein.

Esta relación, obtenida por Einstein en 1908 da la posibilidad, basándose en la determinación experimental del coeficiente de difusión de las partículas coloidales, de calcular su tamaño.

La forma general del coeficiente de difusión es

$$D_o = kT/f \qquad (9.30)$$

donde D_o es el coeficiente de autodifusión y f el coeficiente friccional, que se calculó basado en fuerzas de arrastre viscosas en fluidos incompresibles, despreciando términos inerciales en la ecuación de Navier-Stokes para elipsoides de revolución y varias formas de macromoléculas, siendo:

para esferas $f = 6\pi\eta r$ (9.31)

para elipsoides oblatos

$$f_{tran}/f_o = p^{2/3}(p^{-2} - 1)^{1/2} \qquad p = a/b < 1$$

$$tg^{-1}(p^{-2} - 1)$$

(9.32)

para elipsoides prolatos

$$f_{tran}/f_o = \frac{(p^2 - 1)^{1/2}}{p^{1/3}\ln\,[p + (p^2 - 1)^{1/2}]} \qquad p = a/b > 1 \qquad (9.33)$$

donde p es la razón axial, y f_o es el coeficiente friccional de una esfera del mismo volumen que el elipsoide.

También existe la difusión rotatoria, para la cual se calculan los coeficientes friccionales de rotación que son definidos por la rotación alrededor de cada uno de los tres ejes principales, siendo el coeficiente de difusión rotacional

$$D_r = kT/f_{rot} \qquad (9.34)$$

Para esferas, $f_{rot} = 8\pi\eta r^3$, y para elipsoides prolatos,

$$f_{rot}/f_o = 2p/3(\ln sp - 1) \qquad (9.35)$$

Los diversos métodos para determinar el coeficiente de difusión caen fuera de los alcances de este trabajo, ya que pertenecen a las técnicas fisicoquímicas habituales, a excepción de la ultramicroscopia y la combinación microscopio-filmadora- computadora arriba descrita.

ALGUNOS EJEMPLOS DE APLICACIÓN

Efecto de la modificación del emulgente

En el estudio de mezclas de surfactantes para la producción de emulsiones de petróleo crudo para su uso en la industria, en una mezcla de bromuro de hexadeciltyrimetilamonio (HTAB) – Oleato de sodio (NaOl), donde la fracción molar del HTAB en la mezcla de surfactantes es α_{HTAB}, se estudió la influencia de la composición de la mezcla sobre las propiedades de la emulsión, tanto directa como inversa (Figura 9.64)

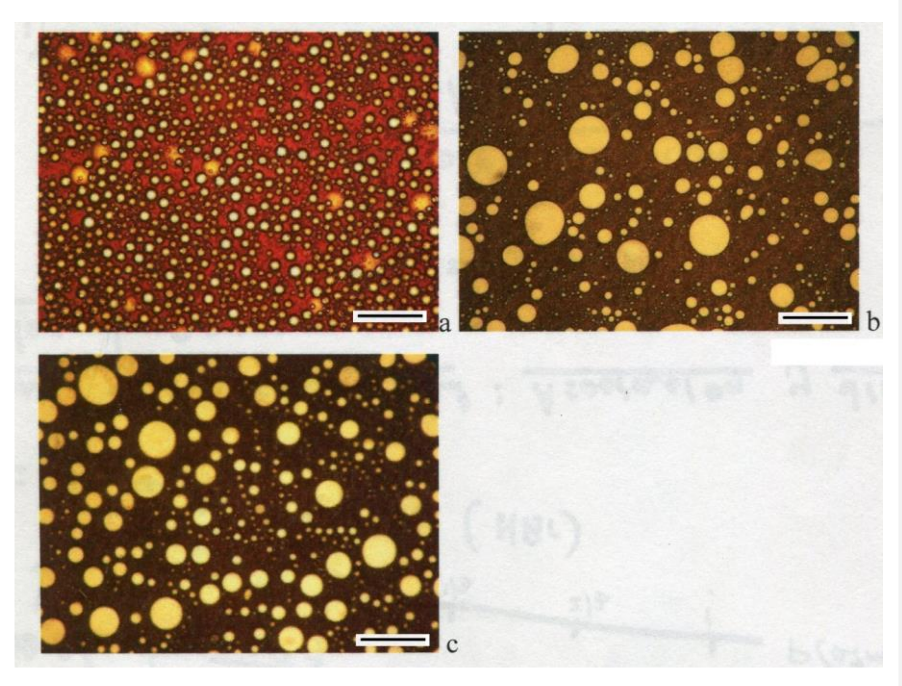


Figura 9.64: Emulsiones W/O en petróleo crudo producida por goteo de solución acuosa de surfactante (bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HTAB)- oleato de sodio) a petróleo crudo bajo agitación , X 100, a:) α_{HTAB} = 0,1, α_{HTAB} = 0,7, c) α_{HTAB} = 1. La barra corresponde a 0,2 mm. [96].

Las soluciones de NaOl puro (α_{HTAB} = 0) tuvieron poca capacidad emulsificante, pero la adición de una pequeña proporción del surfactante catiónico HTAB (α_{HTAB} = 0.1) produjo una buena emulsión W/O con pequeñas gotitas polidispersas (Figura 9.64 a). Un posterior incremento de la proporción de HTAB causó la aparición de emulsión W/O fuertemente polidisperasa (Figura 9.64 b y c). Con α_{HTAB} = 0.3 aparecieros dos tipos de emulsión, la W/O y W/O. sin embargo, se deseaba producir emulsiones O/W, por lo que se adicionó el petróleo crudo a la solución acuosa de surfactantes. La Figura 9.65 muestra imágenes de dos de esas emulsiones obtenidas con α_{HTAB} = 0.75. la emulsión concentrada fue diluida para facilitar la observación y el análisis dimensional.

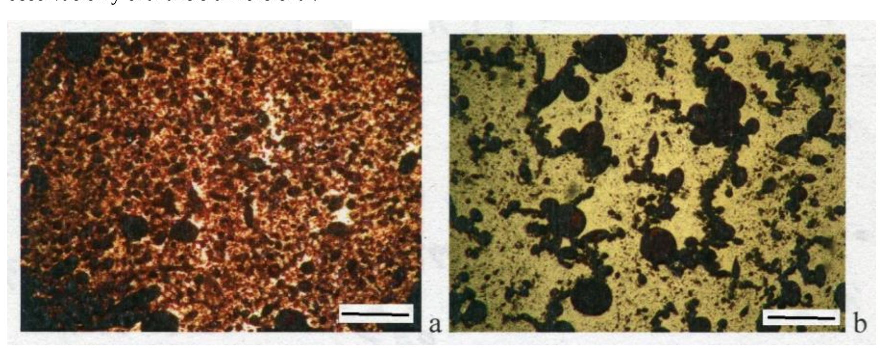


Figura 9.65: emulsión O/W obtenida por vertido de petróleo crudo acla solución acuosa de surfactante bajo agitación. α_{HTAB} = 0.75, X 100. a) emulsión diluida con 25 % de agua, b) emulsión diluida con 50 % de agua. La barra corresponde a 0,2 mm [96].

La Figura 9.66 muestra emulsiones obtenidas con diferentes composiciones de la mezcla de surfactantes.

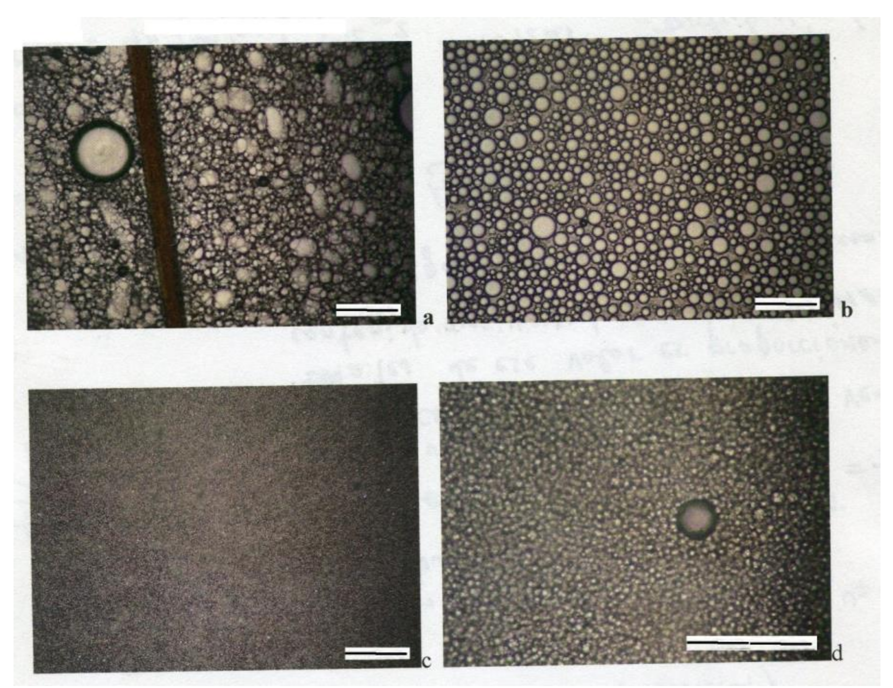


Figure 9.66: microfotografías de emulsiones obtenidas con α_{HTAB} = 0.25 (a) X100, 0.5 (b) X100, 0.75 (c) X100 y 0.75 (d) X 400. La línea en la foto (a) es un cabello cuyo grosor fue 0,090 mm, usado como referencia para medir el tamaño de las gotitas. Las barras en las fotos representan 0,2 mm, excepto en la (d), donde representa 0,1 mm [96].

Estabilidad

La determinación de la estabilidad de la emulsión es uno de los ensayos más importantes que se les puede hacer. En la inmensa mayoría de las emulsiones comerciales, la estabilidad es la propiedad fundamental. En otros casos, la inestabilidad (total o parcial) es lo que se desea obtener. La facilidad con la cual las fases pueden ser separadas establece el protocolo de tratamiento para la emulsión y en última instancia, determina el costo del tratamiento si se la quiere destruír. La determinación de los demulsificadores más efectivos para un proceso particular es un proceso importante. Frecuentemente su funcionamiento se determina efectuando una observación visual de la separación de fases en el tiempo. Cuando se presenta una interfase clara entre las fases no hay problema, pero cuando la separación no es tan clara, puede haber desviaciones de los resultados por el operador. Para evitar estas desviaciones, se puede usar centrifugación para clarificar la interfase [97,98], dispersión de la luz para automatizar la detección de la separación [99,100] o técnicas microscópicas para monitorear la coalescencia de las gotas [101-103].

Importancia de la estabilidad en el almacenaje

En muchos casos la estabilidad es un caso de blanco o negro: la emulsión es estable o no lo es. En otros casos, es deseable conocer el grado de destrucción en función del tiempo, lo que puede servir para modificar la formulación. El estudio de la variación de los tamaños de partículas con el tiempo puede servir para este fin.

Cuando una emulsión ha sido preparada en cantidad apropiada, deben ponerse muestras en contenedores iguales a los que se usarán para vender el producto. Entonces, el producto se pone "en la estantería" en el laboratorio para envejecimiento. Una vez completado el período de envejecimiento, el producto es controlado contra los requerimientos de estabilidad y funcionamiento.

Aunque la estabilidad de una emulsión puede ser estimada sobre la base del tamaño de las partículas, o datos de centrifugado, no hay sustituto para el envejecimiento real del producto en las condiciones reales de almacenaje. El envejecimiento debe ser llevado a cabo a temperaturas elevadas, muy bajas y normales, y cambiantes. Un ciclo de congelación-fusión es particularmente destructivo para las emulsiones. La variación de temperatura degrada las emulsiones mucho más que un envejecimiento constante a temperaturas extremas. Para un producto que será distribuído al menudeo, la emulsión debe permanecer útil al menos después de tres ciclos de congelado-descongelado, tres a seis meses a 50 °C y uno a uno y medio años a temperatura ambiente. Debido a que el comprador industrial está capacitado para controlar el almacenamiento y estará interesado en cuidar el producto, los estándares pueden ser más permisivos dependiendo de las circunstancias particulares.

Ensayos de estabilidad

La estabilidad de la emulsión debe ser evaluada en el empaque en el cual se venderá el producto, y tanto en condiciones adversas como las típicas de almacenamiento. La emulsión debe mantener su apariencia, viscosidad, tamaño de partículas, olor, y tipo, en un razonable período de tiempo. La vida de almacenamiento se puede determinar por envejecimiento o con un método acelerado, como por el uso de centrífugas. Las muestras se centrifugan hasta que se produce separación. Para estimar la estabilidad de la emulsión, el tiempo que tarda en producirse la separación se compara con estándares conocidos.

La estabilidad de una emulsión puede ser afectada también con la temperatura. El enfriamiento y congelamiento, o el calentamiento y hervor de una emulsión causa especiales problemas en relación con la estabilidad.

El enfriamiento de una emulsión hasta que se congela la fase acuosa frecuentemente causa la separación. La película de emulsificador alrededor de las gotículas puede romperse o dañarse con el descongelado siguiente. El equilibrio de solubilidad del surfactante puede también alterarse con el decrecimiento de temperatura. El congelamiento lento es más dañino a la emulsión que el congelamiento rápido, porque los cristales de hielo son más grandes en el primer caso. La resistencia de una emulsión a congelarse es mejorada con el uso de aditivos hidrosolubles, como etilénglicol, que disminuyan el punto de congelación de la fase acuosa.

Una emulsión es ensayada en cuanto a su estabilidad al congelado exponiéndola a una serie de ciclos de congelación-descongelación. En las industrias de pinturas, un ensayo común consiste de 16 h a una temperatura de -12 °C seguidas por 8 h a 24 °C. Se espera que el producto sobreviva a un cierto número de esos ciclos antes de que coagule la emulsión. También se pueden colocar muestras del producto en un refrigerador y mantenerlas varios días cerca del punto de congelación para evaluar la estabilidad de la emulsión a temperaturas cerca de la congelación.

El calentamiento reduce la viscosidad de la fase externa de la emulsión y puede causar discontinuidades en la película de agente emulsificante. También cambia el equilibrio de solubilidad del surfactante y facilita las reacciones químicas.

El efecto del calor sobre la emulsión puede ser evaluado de varias formas. Las muestras pueden ser mantenidas a una temperatura constante de 45 a 50 °C por unos días o meses. Tales muestras son controladas periódicamente con los ensayos de calidad y contrastadas con emulsiones recién hechas. Un incremento de 10 °C en la temperatura se considera que duplica la velocidad de muchas reacciones. Consecuentemente, para muchos sistemas, tres meses a 45-50 °C es equivalente a un año a 20-25 °C.

Otras técnicas no involucran observación microscópica y no competen a esre trabajo.

La estabilidad a la dilución se usa para determinar la menor concentración de surfactante que asegura la estabilidad. La emulsión es gradualmente adelgazada por el agregado de fase externa. La dilución se continúa hasta que la emulsión se rompe o produce cremado. Ciertos productos como las emulsiones de uso en agricultura requieren una cierta estabilidad a la dilución. La emulsión puede también ser diluida con una cantidad fija de fase continua con un colorante soluble. Luego de centrifugar, el colorante indicará el grado de cremado o ruptura de la emulsión. La cantidad de crema se puede relacionar con la estabilidad de la emulsión.

Para ensayos de estabilidad (especialemnte para ensayar procedimientos de ruptura de emulsiones) se usan probetas graduadas con tapa, en las cuales se coloca la emulsión con un solvente para reducir la viscosidad, se agita para homogenizar la emulsión o para mezclar el demulsrificador a ser evaluado, y se deja reposar observando de vez en cuando para monitorear la claridad de la interfase y la turbidez de la fase acuosa. Dependiendo de la viscosidad de la emulsión original, el ensayo debe hacerse a temperatura elevada o variando las cantidades de diluyente. La separación puede ser mejorada mediante centrifugación.

Hay centrífugas estroboscópicas diseñadas para seguir la separación de fases en función del tiempo.

Efecto de la temperatura sobre las emulsiones

Como se dijo antes, dos ensayos a los que se someten emulsiones y suspensiones som la estabilidad al cambio de temperatura, y a sucesivos ciclos de congelación-descongelación, que pueden ser importantes en su aplicación en diferentes circunstancias e climas. La evolución del tamaño y estabilidad de las emulsiones con la temperatura también se puede seguir por microscopia óptica, como se ve en las figuras 9.67 a 9.70.

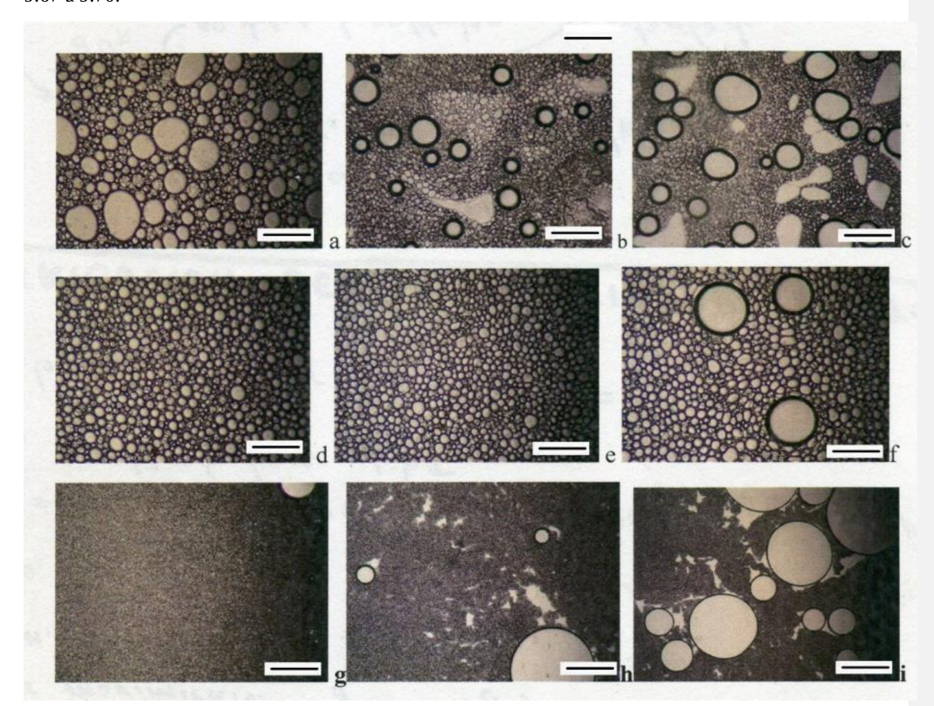
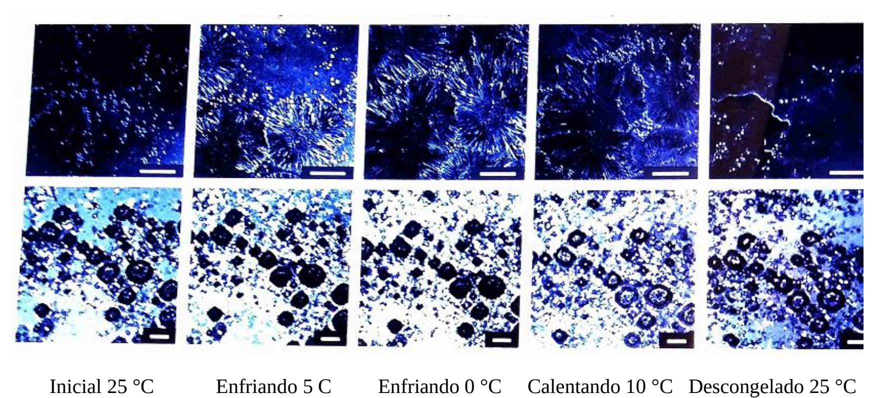


Figura 9.67: evolución de emulsiones O/W de petróleo crudo estabilizado con mezcla HTAB-NaOl al variar la temprerатura. Fotomicrografías X100, emulsionres con α_{HTAB} = 0.25 (a) a 48 ºC, (b)

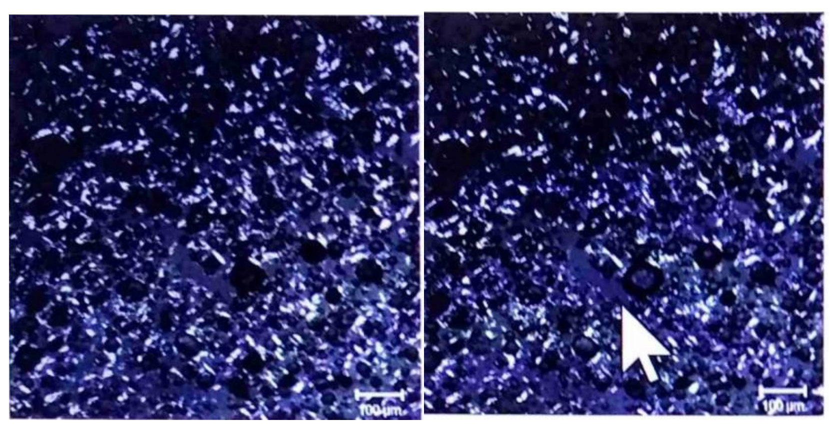
102 ºC, (c) at 111.5 ºC. Emulsión con α_{HTAB} = 0.5 (d) a 38 ºC, (e) a 100 ºC, (f) a 103 ºC. Emulsión con α_{HTAB} = 0.75 (g) a 37.7 ºC, (h) t 83.5 ºC, (i) a 109 ºC. las barras corresponden a 0,2 mm [96].



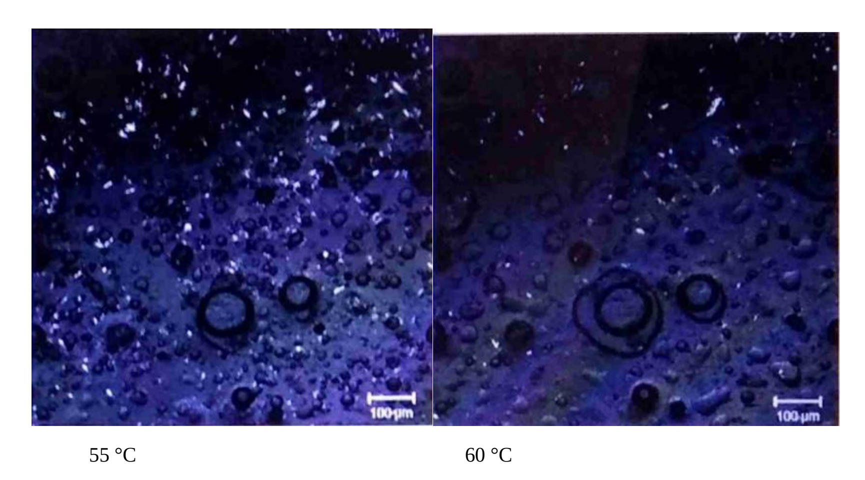
Inicial 25 °C Enfriando 5 C Enfriando 0 °C Calentando 10 °C Descongelado 25 °C

Figura 9.68: Fotomicrografías de luz polarizada y confocal combinadas de emulsiones de aceite de coco en función de la temperatura. Fotos superiores corresponden a emulsiones de aceite de coco estabilizadas con poliricinoleato de poliglicerol, las de abajo corresponden a las estabilizadas con monoesrearato de glicerol. La barra de escala corresponde a 50 μm [104].

En emulsiones estabilizadas con partículas sólidas, un aumento de temperatura puede fundir estas produciendo la desestabilización, como se ve en la Figura 9.69.



Inicial 25 °C 40 °C



55 °C 60 °C

Figurav 9.69: Microfotografías de una emulsión W/O estabilizada con monoestearato de glycerol sufriendo desestabilización con el crecimiento de la temperatura. Notar la gradual desaparición de los cristales de monoestearato de glicerol y el crecimiento simultáneo del tamaño de las gotitas. La temperatura fue controlada por una platina apropiada. La barra representa100 μm [33].

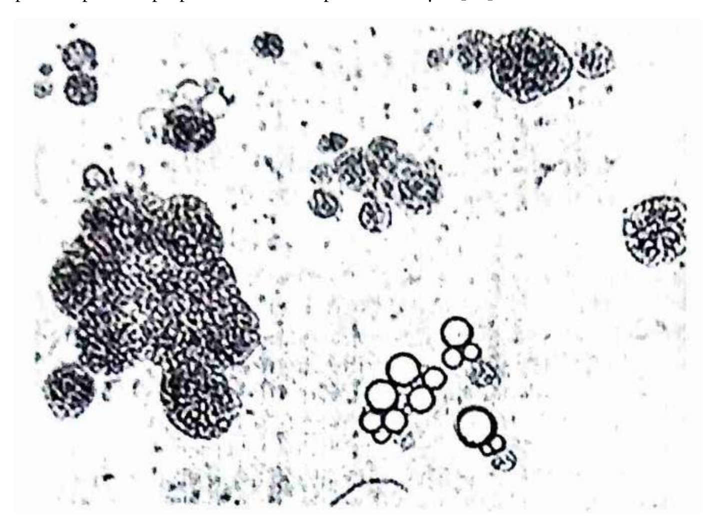


Figura 9.70: 3: microfotografía óptica de un sistema de 2 % de trilaurina + 10 % de Neodol 1+7 en agua luego de calentar a 50 °C y enfriar a 30 °C. Algunas de las partículas de trilaurina aparecen “manchadas” sugiriendo la presencia de una mesofase [105].

Estabilidad de las emulsiones en el tiempo.

El estudio de la evolución de las emulsiones con el tiempo puede llevar a información sobre los mecanismos. Por ejemplo, en una emulsion W/O/W Ficheux *et al*. [106] identificaron dos tipos de inestabilidad responsables de la destrucción de emulsiones múltiples. Una es la coalescencia de las pequeñas gotitas dentro del glóbulo de aceite con la interfase del glóbulo, llevado a la completa expulsión de las gotitas pequeñas hacia la fase continua (Figura 9.71). El segundo ´roceso implica la coalescencia de

las gotitas pequeñas dentro del glóbulo de aceite, y no lleva a la expulsión de la gotita interna a la fase continua.

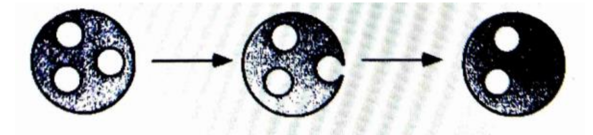


Figura 9.71: representación esquemática de la transferencia de la gotita acuosa interna hacia la fase acupsa continua [106].

La figura 9.72 muestra la evolución de la emulsión en el tiempo.

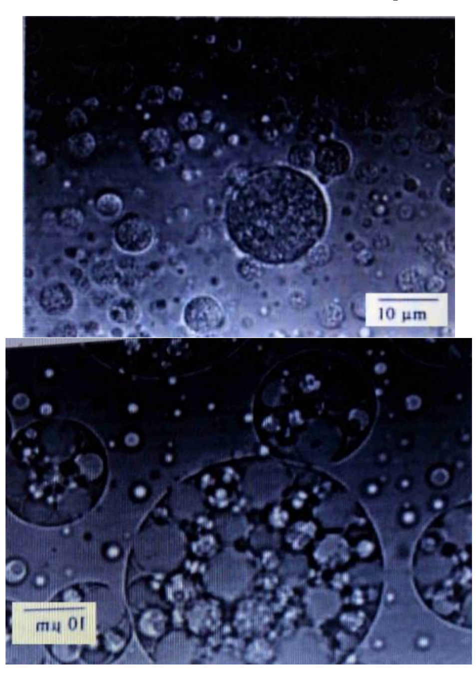


Figura 9.72: 8: evolución estructural de una emulsión W/O/W. La fase externa (Φ = 0.9) contiene Tween 80 en la CMC. A la izquierda, la emulsión inmediatamente luego de la preparación en la derecha la emulsión luego de 10 días de la preparación [106].

Frasch-Melnik *et al*. [107] estudiaron una emulsión doble $W_1/O/W_2$ donde W_1 es una fase acuosa dispersa en aceite de girasol disperso a su vez en una fase acuosa de composición diferente W_2. Las gotitas de fase W_1 fueron estabilizadas en la fase oleosa con cáscaras sólidas de mono y triglicéridos. El contenido de gotitas de fase W_1 con KCl fue de 30 % en volumen, la estabilidad de la emulsión de W_1/O en la fase W_2 se consiguió con 1 % de caseinato de sodio como emulsificador.

La estabilidad de la emulsión doble se monitoreó durante 6 semanas. Mediante el agregado de KCl o glucosa a la fase W_2 se cambió la diferencia de presión osmótica entre las dos fases acuosas ($\Delta\pi = \pi_{W1} - \pi_{W2}$, donde π_{W1} y π_{W2} son las presiones osmóticas de las dos fases acuosas) para determinar su influencia en la estabilidad de la emulsión múltiple. Un valor positivo de $\Delta\pi$ significa que la concentración de KCl en la fase W_1 es mayor que en la W_2. En emulsiones dobles esto normalmente conduce a la transferencia de agua desde la fase continua W_2 a la W_1.

El análisis con microscopio óptico fue fundamental en el estudio. La figura 9.73 muestra la estabilidad de la doble emulsión cuando $\Delta\pi = 0$.

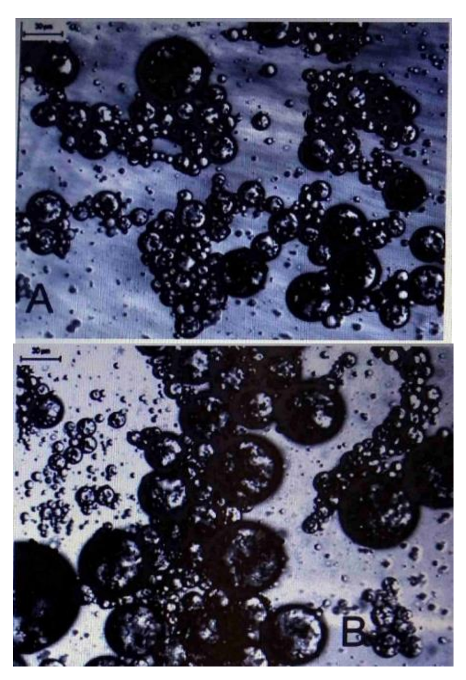


Figura 9.73: Fotomicrografía de la doble emulsión con $\Delta\pi = 0$, izquierda inmediatamente luego de la producción, y derecha, luego de 6 semanas. Los glóbulos oleosos cremaron y coalescieron aumentando su tamaño a aproximadamente el doble, pero retuvieron la estructura original. La barra de escala representa 30 μm [107].

Al cambiar $\Delta\pi$ se produjeron varios cambios en estabilidad, dependiendo de su magnitud, como se ve en la Figura 9.74. Con $\Delta\pi = 11$ atm la doble emulsión se rompió parcialmente en una emulsión W_1/O en la crema, mientras que quedó una una $W_1/O/W_2$ diluida en el suero, en un día. Luego de 6 semanas la fase W_2 contiene solamente muy pocos glóbulos de doble emulsión y la crema se transformó en una emulsión continua W_1/O.

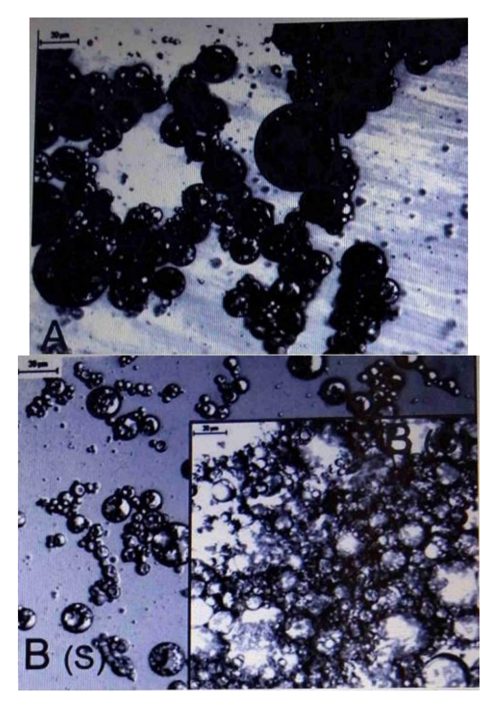


Figura 9.74: fotografías de microscopio óptico de la doble emulsión con $\Delta\pi$ = 11 atm, a la izquierda recién preparada, a la derecha luego de 6 semanas. En ese tiempo muchos de los glóbulos oleosos flocularon dejando sólo unos pocos en la fase suero (S) mientras que la fase cremosa (C) consiste en gotitas parcialmente hinchadas de W1/O. la barra representa 30 μm [107].

Los autores proponen que la gran diferencia de presión osmótica (+ 11 atm) causó el desprendimiento de cristales de la previamente lisa capa de cristales de grasa, los cuales pueden perforar la capa externa de las gotitas de aceite favoreciendo la coalescencia. A menor $\Delta\pi$ (5,5 atm) se comprobó una menor coalescencia comparado con la muestra con $\Delta\pi$ = 11 atm. La doble estructura se retuvo por al menos 4 semanas. Se observó también un incremento del tamaño de las gotitas de W_1. Como en la muestra con $\Delta\pi$ = 11 atm, este crecimiento puede deberse a la pérdida de cristales de grasa de las cáscaras promoviendo la fusión de gotitas de W_1 dentro de los glóbulos de aceite.

Cuando se modificó la cáscara de cristales de grasa de las gotitas de W_1 con poliglicerol del ácido polirricinoleico (PGPR) la diferencia de presión osmótica creó un flujo de agua hacia las gotitas emulsionadas en el aceite desde la fase continua (Figura 9.75).

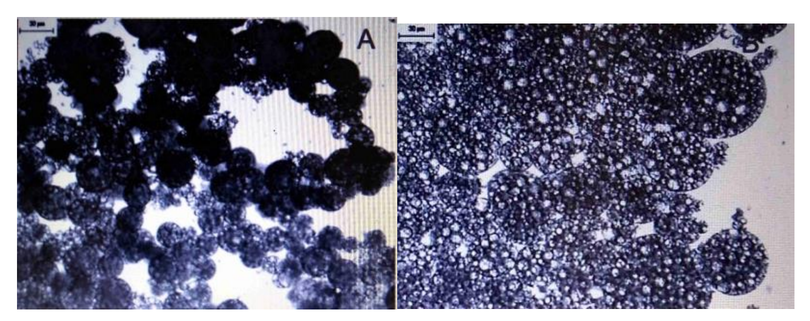


Figura 9.75: Imágenes microscópicas de doble emulsión conteniendo gotitas de W_1 estabilizadas con cristales de grasa y 1 % de poliglicerol del ácido polirricinoleico (PGPR, Palsgaard 4150), $\Delta\pi$ = 11 atm. Izquierda, recién producida, derecha, luego de seis semanas. Las gotitas de W_1 se hincharon notablemente pero la interfase secundaria ($O-W_2$) se expandió para contener el mayor volumen de la fase W_1 dentro de la emulsión primaria. La barra representa 30 μm [107].

Esto se hizo para ilustrar la la efectividad de las cáscaras de las gotitas de W_1 para estabilizar contra el gradiente de presión osmótica y elucidar el mecanismo de transporte de agua a través del aceite. La doble emulsión donde la fase W_1 estaba estabilizada solamente con 1 % de PGPR y $\Delta\pi$ = 11 atm mostró casi inmediatamente el hinchamiento de todas las gotitas de la fase interna. Lo mismo ocurrió cuando la cáscara de cristales de grasa se debilitó con PGPR, En ambos casos las gotitas de W_1 más que doblaron su volumen en menos de un mes. Hasta 6 semanas los glóbulos de aceite permanecieron visibles como entidades individuales, pero después se hizo imposible distinguirlas, pareciendo que se formó una fase oleosa continua.

El PGPR es conocido por modificar estructuras cristalinas [108]. Al hacer esto con las cáscaras de cristales en la interfase W_1-O, desplaza a los cristales de la misma como estabilizador resultando en una interfase sólo parcialmente cubierta por cristales. Esta capa es mucho más permeable al agua que la compuesta exclusivamente por cristales y además se puede expandir para acomodar la creciente cantidad de agua transferida desde la fase W_2 a la W_1.

En un estudio de la capacidad floculante de SDS (0-80 mM) y NaCl (0-400 mM) sobre una emulsión monodispersa O/W de aceite de silicona (viscosidad 100 $mPas^{-1}$) estabilizada con SDS 7 mM, la estructura de los flóculos producida por los dos tipos de floculantes llevó a las imágenes de la Figura 9.76.

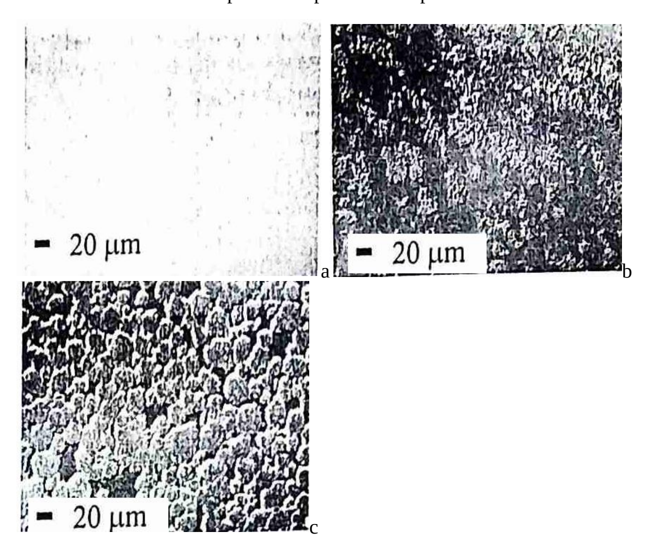


Figura 9.76: fotomicrogafías de una emulsión monodispersa O/W de silicona Φ = 0,14, a: emulsión no floculada, b: emulsión floculada con SDS 80 mM, c: emulsión floculada con **NaCl** 400 mM [109].

Fernández-Nieves *et al.* [110] estudiaron la agregación de suspensiones diluidas de esferas mesoscópicas de materia blanda (partículas de microgel) en concentraciones de electrolitos bien por encima de la concentración crítica de coagulación del sistema coloidal. Los agregados presentaron una estructura más compacta de lo esperado por la agregación en racimos limitada por difusión, debido a la naturaleza blanda de las partículas de microgel, que pueden hincharse o deshincharse dependiendo de las condiciones ambientales. La Figura 9.77 muestra algunos de esos efectos, y la Figura 9.78 el estudio cinético de la agregación en diferentes condiciones. .

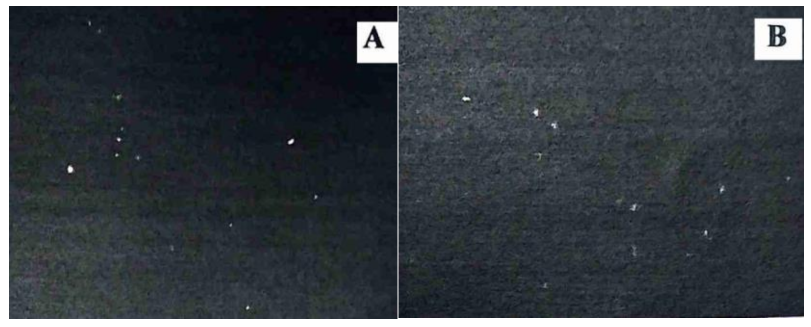
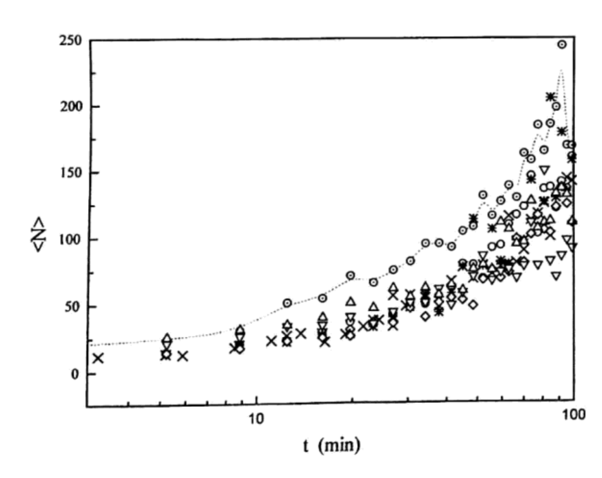




Figura 9.77; microfotografías ópticas de contraste de fase y transmisión de muestras agregadas a 7 horas del comienzo de la agregación (A) [NaCl] = 1 M, (B)) [NaCl] = 2 M , (C)) [NaCl] = 3 M [110].



Fogursa 9.78: número promedio de partículas por racimo para tiempos cortos a diferentes concentraciones de sal. [NaCl] = 0,25 M (∇), 0,5 M (Δ) , 1 M (Θ), 1,5 M (X), 2 M (◊), 3 M (*), 4 M (O) [110].

En un estudio de mojado de sustancias hidrofóbicas, Boode y Walstra [111] analizaron el comportamiento de una mezcla de aceite y grasa un una emulsión O/W estabilizada con una red cristalina de grasa, mediante un ensayo de penetración con solución de SDS (Figura 9.79). Este estudio es también importante en diseño de detergentes. Entre 8 mM (la CMC de SDS) y 28 mM, los cristales de grasa permanecieron en interfase aceite/agua, mientras que por encima de esa concentración la grasa se hundía en la fase acuosa. El mecanismo se estudió mediante el procedimiento de la Figura 9.79. Aproximadamente a los 320 minutos de entrar en contacto la mezcla con la solución de SDS, empiezan a desprenderse pequeñas gotitas de aceite de la mezcla, y los cristales de grasa empiezan a ser mojados. La migración de los cristalitos de grasa desde la interfase de la emulsión al agua se siguió con el microscopio. Por encima de 28 mM de SDS ya no se observan cristales de grasa sobre los glóbulos, sino que se depositaban en el fondo del portaobjetos. La totalidad de la red cristalina de grasa fue removida de la superficie de los glóbulos,

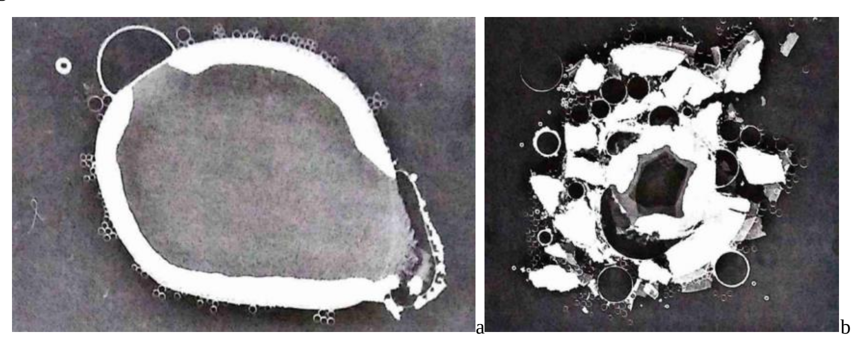


Figura 9.79: estudio de una mezcla de grasa y aceite mediante penetración de solución de SDS. Izquierda: eyección de aceite desde la red del cristal de grasa a los 30 minutos (a), y un día (b). luego de la adición de solución ac uosa de SDS 35 mM, (20 |C, sin magnificación [111].

Estudio de la eficiencia para producir emulsiones asfálticas.

El asfalto es un material termoplástico, que es químicamente muy complejo ya que es obtenido como el residuo en el proceso de refinación del petróleo crudo. Esto hace que el control de calidad de este material sea problemático, además de que sea una mezcla muy compleja de estructuras químicas. El asfalto es muy susceptible a los cambios de temperatura y sufre envejecimiento por exposición a la intemperie por largo tiempo. Es también afectado por la oxidación y la fotodegradación. Sus propiedades mecánicas son muy pobres ya que es quebradizo a bajas temperaturas y fluye a temperaturas superiores al ambiente, tiene además baja recuperación elástica. Todos estos factores limitan la utilidad de este material, el cual debe ser acondicionado con aditivos o modificado para mejorar substancialmente sus propiedades.

En las últimas tres décadas se ha dedicado mucho esfuerzo científico y tecnológico al desarrollo de materiales asfálticos para la construcción de carreteras. La tecnología se ha enfocado al desarrollo de carpetas asfálticas con mayor duración, mayor repelencia al agua, superior resistencia a la radiación ultravioleta y mejor adhesión entre el asfalto y el material pétreo.

Esto condujo a la formulación de emulsiones asfálticas (de asfalto en agua). Cuando se usan emulsiones asfálticas, es necesario tener control sobre su estabilidad, o sea, se tiene que poder controlar el rompimiento de la misma. Durante el almacenaje y la aplicación la emulsión debe ser estable. Pasado un tiempo determinado luego de su aplicación, que depende de la situación en particular que se esté trabajando, las emulsiones tienen que desestabilizarse para que el asfalto se deposite como una capa sobre el material pétreo. Este fenómeno de ruptura de la emulsión ocurre debido a la interacción del emulgente con el material pétreo o algunos componentes del mismo. La carga negativa que tiene el material pétreo neutraliza

la carga positiva de las partículas de asfalto en la emulsión, si ésta está estabilizada con emulgentes catiónicos. Si está estabilizada con surfactantes aniónicos, éstos son generalmente sales carboxílicas, que reaccionan con los iones Ca^{+2} y Mg^{+2} presentes en el suelo formando jabones insolubles y prácticamente descargados. Este proceso descarga a las gotículas de asfalto permitiendo que se acerquen unas a otras para formar agregados de gran tamaño; estos agregados son los que se depositan sobre el material pétreo formando una capa asfáltica. Además, los surfactantes catiónicos se adhieren a la superficie pétrea dejando sus cadenas hidrocarbonadas hacia fuera, lo que hidrofobiza a la piedra y mejora su adherencia al asfalto. Durante este proceso el agua es eliminada del sistema asfalto-sustrato pétreo. En el proceso de desestabilización, como la emulsión va perdiendo agua, pasa por una emulsión inversa en donde el asfalto forma la fase continua y el agua la fase discreta, Las gotitas de agua se eliminan posteriormente, cuando se deposita la capa de asfalto. En general, los factores que influyen en la ruptura de la emulsión aniónica son la evaporación de la fase acuosa, la difusión del agua de la emulsión y la absorción superficial de una parte del emulsificante en el material pétreo. Es necesario que las piedras rompan la emulsión y se cubran completamente con el asfalto proporcionando cohesión al pavimento y evitando que por las partes no cubiertas se filtre agua haciendo vulnerable al pavimento a su ataque. [112].

La ruptura de la emulsión catiónica se produce por la adsorción de la parte polar del emulgente por los agregados pétreos, provocando la ruptura de la emulsión y haciendo que las partículas del asfalto se adhieran inmediatamente a las partículas del material pétreo, aun en presencia de humedad. En la **Figura 9.80** se esquematiza el proceso de ruptura de una emulsión en tres pasos: primero se observa la emulsión, a continuación cuando se inicia el rompimiento y finalmente cuando se produce la ruptura completa y queda el material pétreo cubierto por el asfalto.

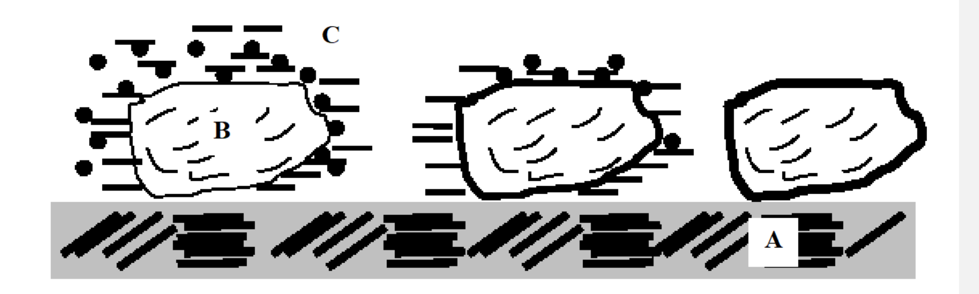


Figura 9.80, Ruptura de una emulsión asfáltica sobre un material pétreo. (A) suelo; (B) sustrato pétreo; (C) emulsión asfáltica. A la izquierda, una piedra es puesta en contacto con la emulsión. En el centro, las gotas comienzan a coalescer dejando una capa de asfalto sobre la superficie de la piedra. A la derecha, todas las gotas se adhirieron a la piedra, la emulsión se rompió y el agua se escurrió [112].

La forma de rompimiento de las emulsiones asfálticas catiónicas, en la mayoría de los casos, mejora la adherencia y permite una mejor distribución de la mezcla dentro de la masa del agregado pétreo; adicionalmente permite proseguir los trabajos de asfaltado en regiones con climas húmedos o durante una temporada de lluvias, garantizando la apertura de caminos al tránsito en corto período de tiempo.

La Figura 9.81 muestra un estudio realizado sobre el procedimiento de formación de pavimento asfáltico con una emulsión CRS-2 catiónica con aditivo de látex de poliestireno.polibutadieno, que formó una red polimérica sobre las partículas de asfalto durante la destrucción y secado de la emulsión.

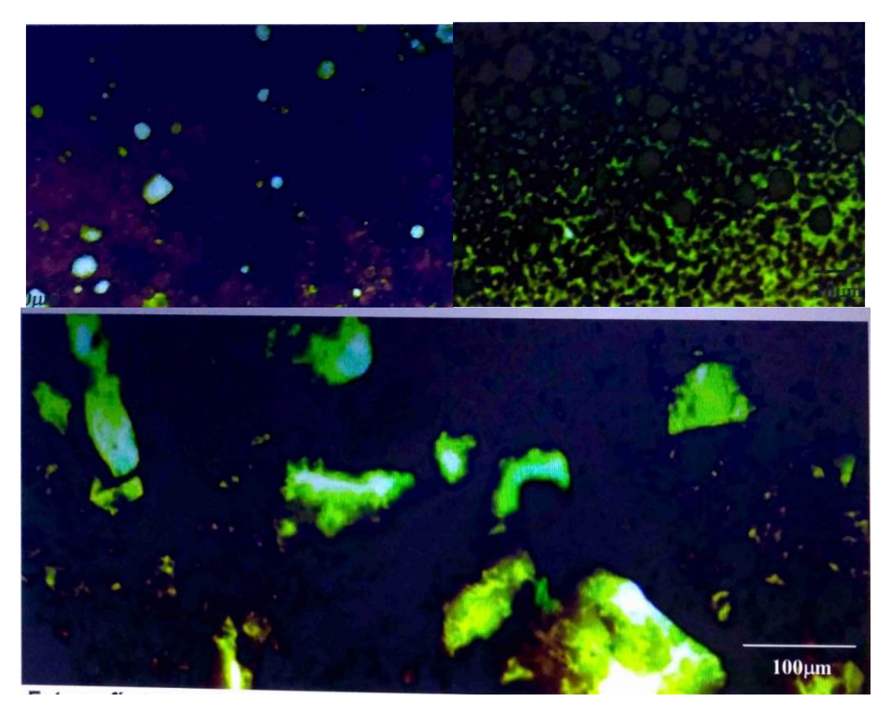


Figura 9.81: esta imagen microfotográfica muestra el proceso de destrucción de una emulsión asfáltica catiónica de la empresa BASF AG cargada con una red polimérica. La imagen arriba y a la izquierda muestra la fase temprana de la rotura de la emulsión por acción de partículas de sílice. A la derecha, arriba, se ve la red polimérica formada en el asfalto, luego del secado completo de la emulsión. En la imagen inferior se ve que la red polimérica de látex de poliestireno-polibutadieno se forma durante la rotura de la emulsión [113].

Afinidad emulsión-piedras

Debido a que el rompimiento de la emulsión asfáltica se lleva a cabo por la interacción química de ésta con el material pétreo, es necesario conocer el tipo de material pétreo que se tiene, para determinar el tipo de emulsión asfáltica más apropiada. En particular, el buen funcionamiento de la emulsión puede estar condicionado por la estructura química y heterogeneidad de las piedras, que puede presentar zonas de poca o ninguna afinidad con el emulgente, afectando la homogeneidad de su recubrimiento asfáltico.

Este fenómeno se presentó en el caso de uso de piedras de cuarcita de la cantera de Pigüé (Provincia de Buenos Aires, Argentina) con una emulsión catiónica comercial. El Pliego de Especificaciones Técnicas de cada obra, determina las condiciones para el librado al tránsito de los trabajos viales y en algunos casos se establece en una hora luego de la aplicación. Según sea la superficie de rodamiento: un concreto asfáltico o algún tratamiento superficial, el tiempo para librar al tránsito varía de unos minutos a 24/48 horas; si no fuera posible – en el segundo caso – esperar tanto tiempo, pueden circular vehículos livianos a muy bajas velocidades, entre 15 km/h y 30 km/h. En el caso estudiado [112] se observó que debía dejarse pasar un tiempo considerablemente mayor que el de 1 hora (hasta 24 horas) y el material obtenido era de calidad inferior. Una de las características del material pétreo estudiado es que adolece de suciedad de polvo, característica que atenta contra la adherencia del bitumen. Esto es debido a que los polvos hidrofílicos estabilizan emulsiones inversas [114], lo que puede causar que la capa estabilizadora de surfactante catiónico sea reemplazada por una de polvo formando una barrera mecánico-estructural.

Para determinar la capacidad de desestabilización de las emulsiones por las piedras para producir pavimentos, polvo de las piedras (material silícico (SiO_2) conocido como cuarcita, roca sedimentaria clástica – S_0, con granos y cemento de cuarzo, ortocuarcitas [112]) se pusieron en contacto con emulsión y el proceso se observó al microscopio, tanto la emulsión comercial como una modificada con una mezclas de bromuro de hexadeciltrimetilamonio ($C_{16}TAB$) y oleato de sodio (NaOl) que no precipita en ninguna proporción (Figura 9.82).

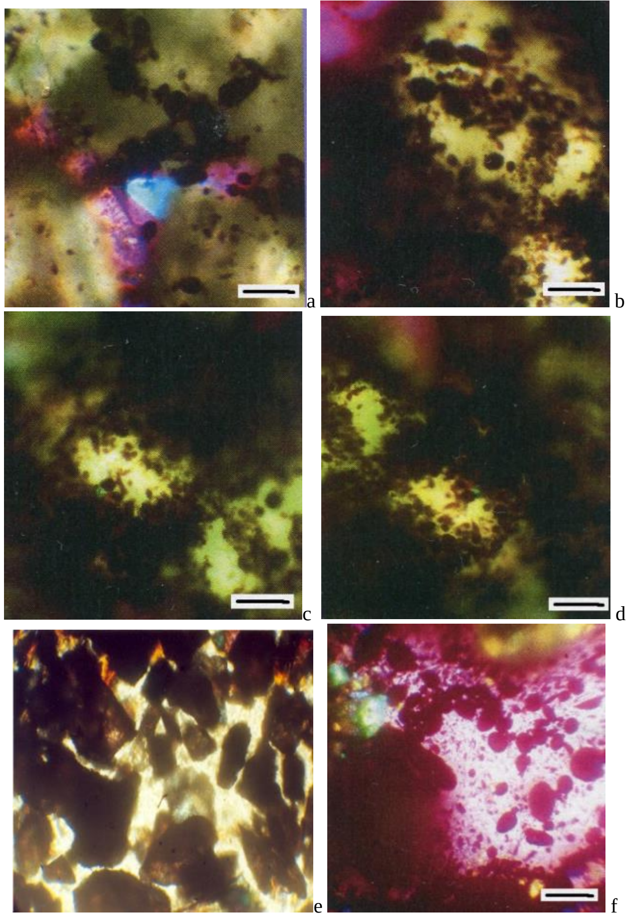


Figura 9.82: fotomicrografías de la destrucción de emulsión estabilizada con HTAB:NaOl α_{HTAB} = 0.75 en contacto con piedras de la cantera de Pigüé, el petróleo crudo fue del campo petrolífero de Neuquén (Argentina). X 100. Para facilitar la observación la emulsión fue diluida con 20 % de agua; a) emulsión de petróleo crudo recién agregada a las piedras, b) luego de 5 minutos las gotículas se aglomeran cerca de las piedras, c) luego de 10 minutos, e) luego de 24 horas, f) emulsión catiónica comercial luego de 30 minutos. Las fotos a, b, y f con luz polarizada y placa de retardación de 1 λ intercalada, las otras fotos son con luz no polarizada. Las barfras representan 0,2 mm. Las gotitas de emulsión estabilizada con mezcla cataniónica se arracimaron sobre la superficie de las piedritas y luego fueron destruidas, proceso finalizado en 15 minutos, con las piedritas casi completamente cubiertas de asfalto. Las egiones claras son de agua entre las piedritas [112].

La destrucción de la emulsión sigue un mecanismo de heterocoagulación [115]: la aglomeración de las gotitas sobre la superficie es seguida por su coalescencia y la distribución del hidrocarburo sobre la superficie hidrofobizada por adsorción de los iones anfifílicos.

A continuación, se estudió mediante microscopía óptica la adherencia de la emulsión asfáltica sobre el sustrato en el tiempo, figuras 9.83 y 9.84. Teniendo en cuenta que la emulsión asfáltica comercial se adhería al sustrato pétreo sin tratar al cabo de 24 horas, se esperaba disminuir notablemente el tiempo de adherencia mediante un tratamiento dado a las piedras con solución de $C_{16}TAB$.

En modernas técnicas de pavimentación en frio se usan emulsiones de asfalto, generalmente estabilizadas con surfactantes catiónicos. (Figura 9.83). Un problema que se detectó era que las piedras de la cantera de Pigüé tenían un muy pobre comportamiento para producir pavimentos con emulsiones asfálticas catiónicas comerciales. Un estudio con microscopio de luz polarizada determinó que el cubrimiento asfáltico de las piedras era incompleto. [112].

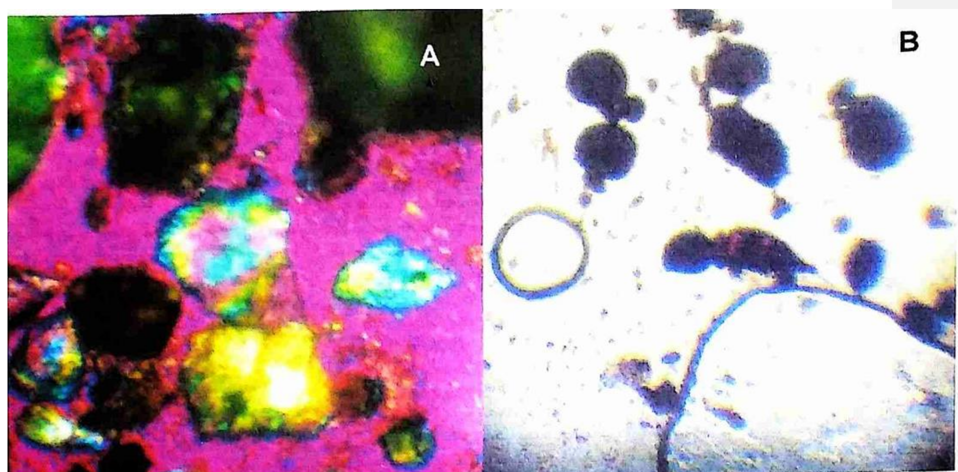


Figura 9.83: (A) Material pétreo + emulsión asfáltica comercial. Observar los colores de interferencia de las piedras. El fondo rosa de sensitiva corresponde al agua (isotrópico) debido al uso de una placa de retardación 1λ. Las gotas oscuras son de asfalto emulsionado. (B) Emulsión asfáltica, observada con luz no polarizada [112].

Se hicieron ensayos con piedritas sin ningún tratamiento y con piedritas previamente tratadas con una solución de bromuro de hexadeciltrimetolamonio para hidrofobizar su superficie. Las fotografías de la Figura 9.84 muestran resultados con amplias diferencias entre el material tratado y sin tratar, observándose una amplia adherencia en las piedras tratadas. Esta última se consigue en los primeros 10-20 minutos con lo que se logró disminuir mucho el tiempo de fijado de la emulsión a las piedras, que sin tratar es alrededor de 24 hora [112]s.

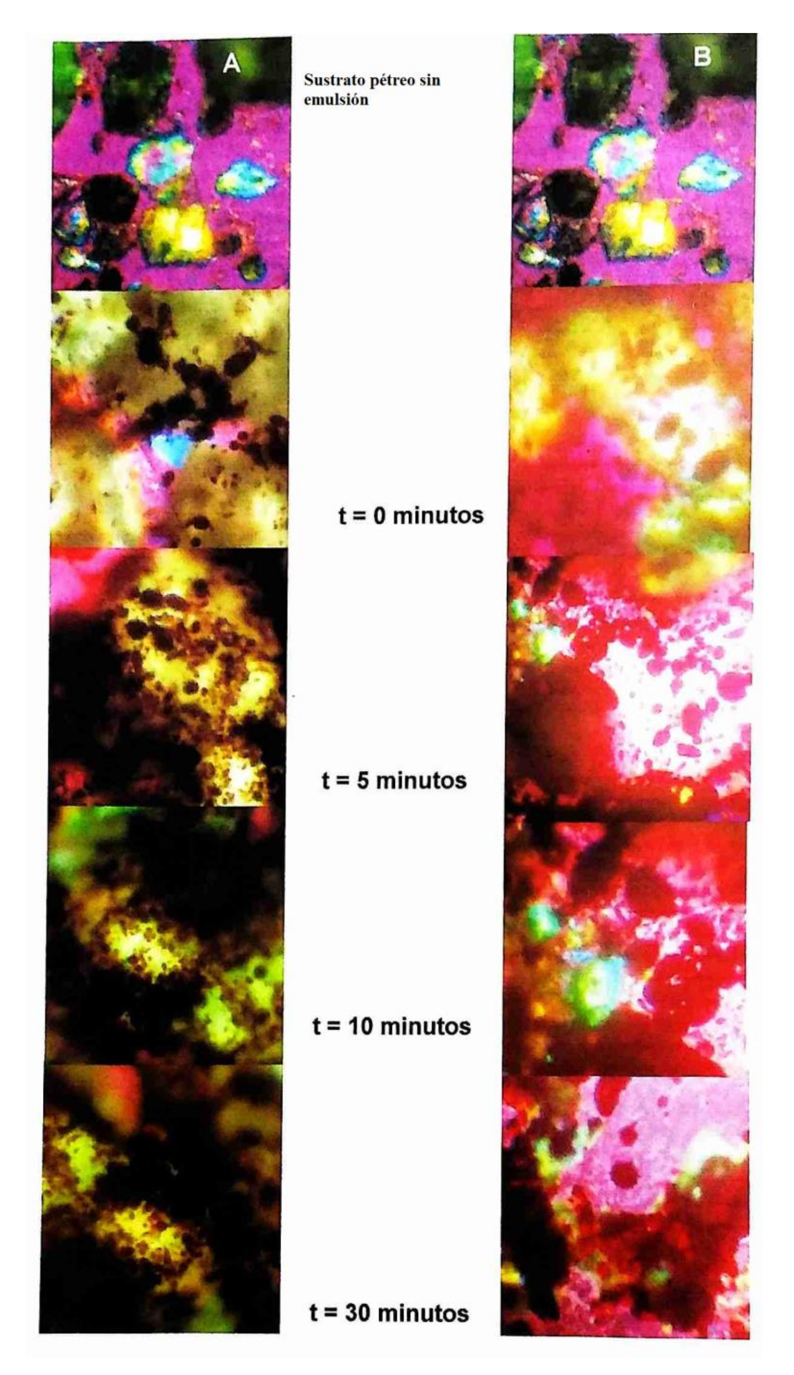


Figura 9.84: . Adherencia de la emulsión asfáltica sobre el sustrato en el tiempo. (izquierda) rocas tratadas con solución de $C_{16}TAB$ 0,8 mM; (derecha) rocas sin tratar. De arriba a abajo: sustrato pétreo

sin emulsión, contacto inicial con la emulsión (t = 0 minutos), Situación a los 5, 10 y 30 minutos. X 100 [112].

Las fotografías de la Figura 9.85 muestran el efecto de cubrimiento de la emulsión sobre las piedritas luego de 24 horas de tratamiento. El análisis mediante medición de las áreas cubiertas y no cubiertas permite una mayor precisión de la determinación del recubrimiento que el actualmente usado de apreciación visual (Ensayo de recubrimiento IRAM 6679). Se determinó que al tratar el sustrato pétreo provisto por la cantera de Pigüe con C_{16}TAB se favorece la adherencia de la emulsión asfáltica comercial POLY®ASFALT PQ 115 en mayor proporción y menor tiempo que el sustrato sin tratar. Además, las piedras sin tratar mostraron que distintas superficies tenían diferente afinidad por el petróleo.

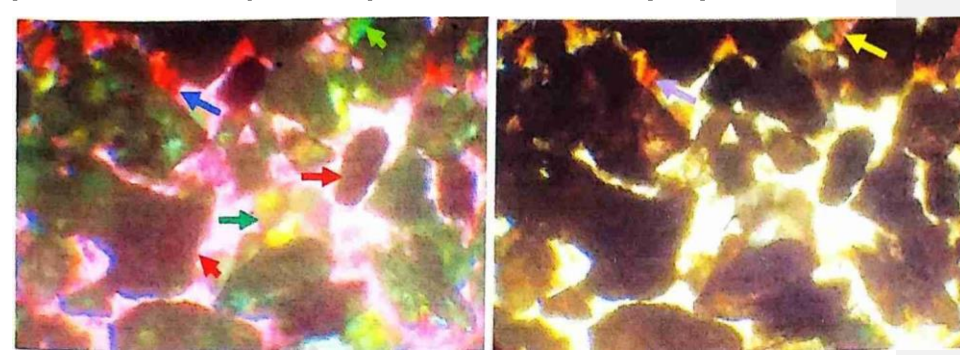


Figura 9.85: microfotografías de piedras tratadas con la emulsión luego de 24 horas X100. Izquierda: con luz polarizada y lámina de retardación 1λ. La flecha azul indica asfalto incluido entre piedritas, las rojas una piedra totalmente cubierta de asfalto, las verdes, piedritas no cubiertas. El color rosa sensitiva es el fondo isotrópico. Puede verse que con luz polarizada puede distinguirse más fácilmente entre piedras muy cubiertas (totalmente oscuras), medianamente cubiertas (color de interferencia apagado) y no cubiertas (colores de interferencia vivos). Derecha, la misma muestra con luz común. Puede verse que en algunos casos, puede confundirse el asfalto sobrante (flecha violeta) con piedras relativamente gruesas (flecha amarilla) [112].

Estudio de un colector de derrames de petróleo.

El análisis microscópico permitió dilucidar la estructura y las causas de las propiedades de un anfifilo polimérico, el polibutadieno fosfónico, que fue sintetizado adicionando grupos fosfonato a dobles enlaces asiméntricos terminales de polibutadieno dando ácidos fosfónicos α, β insaturados. La síntesis produjo un compuesto cremoso que contenía simultáneamente dominios aguosos (continuos) y de benceno o tolueno. (Figura 9.86). Cuando esta crema se esparció sobre manchas de petróleo sobre agua, el petróleo se contrajo absorbiéndose en la crema formando una masa fácilmente extraíble (Figura 9.87), mostrando que formaba una emulsión O/W cuyos dominios oleosas se mantenían unidos por porciones hidrofílicas fosfonadas, de modo que formaba una crema en la superficie del agua capaz de colectar y aglomerar manchas de petróleo.

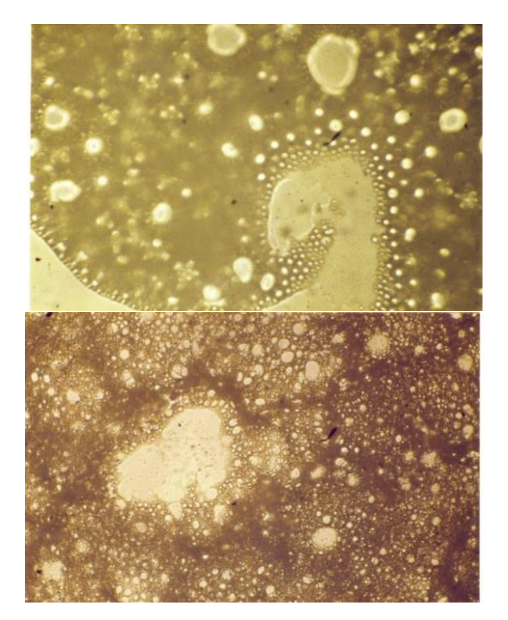


Figura 9.86: izquierda: fotomicrografía de emulsión cremosa. Las zonas claras son gotitas de tolueno y las zonas oscuras son dominios acuosos. Los colorantes solubles en agua colorearon las zonas continuas. Derecha: fotomicrografía de la emulsión cremosa desecada entre cubre y portaobjetos. X 250. Luz no polarizada [116-.118].

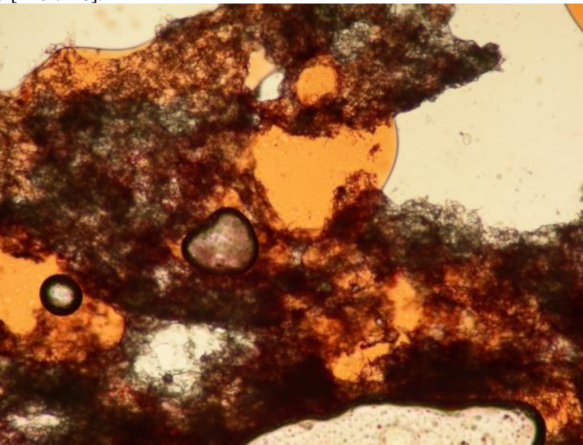


Figura 9.87: microfotografía del polibutadieno fosfonado con petróleo crudo X100. [116-.118].

Emulsions estabilizadas con polvos

Muchas emulsiones, en especial alimenticias, están estabilizadas por partículas sólidas en escala nano o microscópica, como grasas o ceras, o redes estructuradas como proteínas. (Figura 9.88). Las gotas dispersas de agua están cubiertas por una red cristalina y/o por partículas adheridas a la interfase (en inglés, *Pickering*) (parafinas, triacilgliceroles, polímeros, etc.) que promueven una estabilidad cinética a las emulsiones W/O dificultando elcontacto entre los contenidos de las gotitas al chocar, evitando la

coalescencia y separación de macrofases. [33]. Dos emulsiones W/O communes son la mantequilla y la margarina, estabilizadas con proteínas, (Figura 9.89). Otros ejemplos son la crema batida y los helados, total o parcialmente estabilizadas por cristales tensioactivos de grasas presentes en tla interfase agua7aceite.

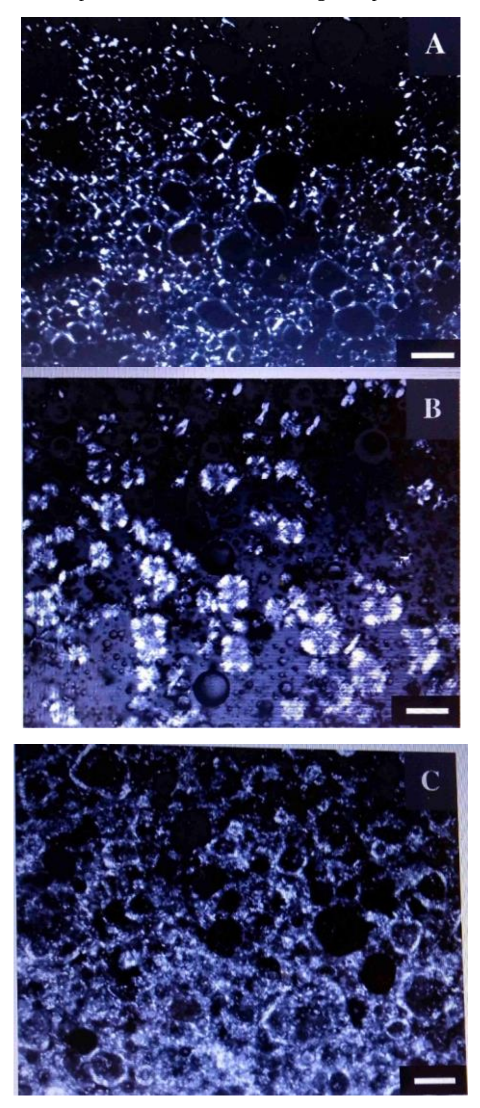


Figura 9.88: fotomicrografías de luz polarizada de emulsiones W/O ac 25 °C estabilizadas con (A) 4 % en peso de partículas sólidas de monoestearato de glicol, (B) redes de 0,125 % en peso de poliricinoleato de poliglicol -10 % en peso de grasa totalmente hidrogenada, y (C) una combinación de ambos estabilizantes, 4 % en peso de monooleato de glicerol y 10 % en peso de gasa totalmente hidrogenada en la fase continua. La barra representa 40 μm. Adaptado de [119] . por [33]

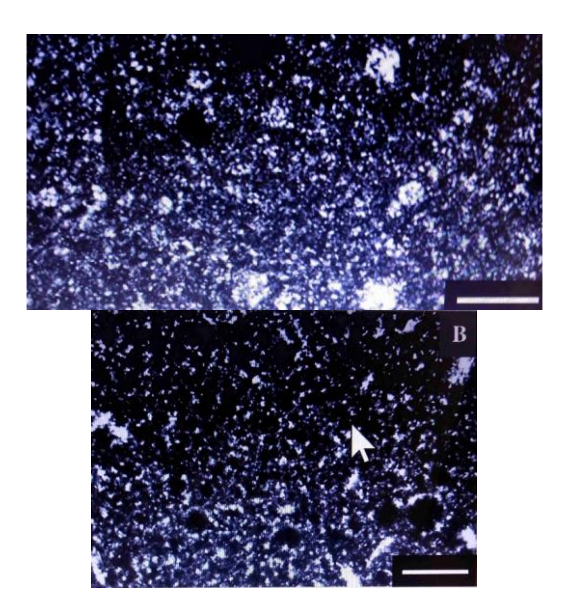


Figura 9.89. Microfotografía de luz polarizada de mantequilla (izquierda) y margarina (derecha) a 31 °C. la temperatura fue controlada con una platina de temperatura controlada. La barra representa 25 µm [120]

En un estudio acerca de la coalescencia de emulsiones altamente concentradas estabilizadas con proteínas aisladas de suero, van Aken y Zoet, [121] sometieron a flujo a una emulsión de este tipo, que se desestabilizó aún por encima de la concentración crítica de emulgente (concentración que alcanza a cubrir toda la interfase de las gotitas con el medio de dispersión). La figura 9.90 muestra el efecto del tratamiento.

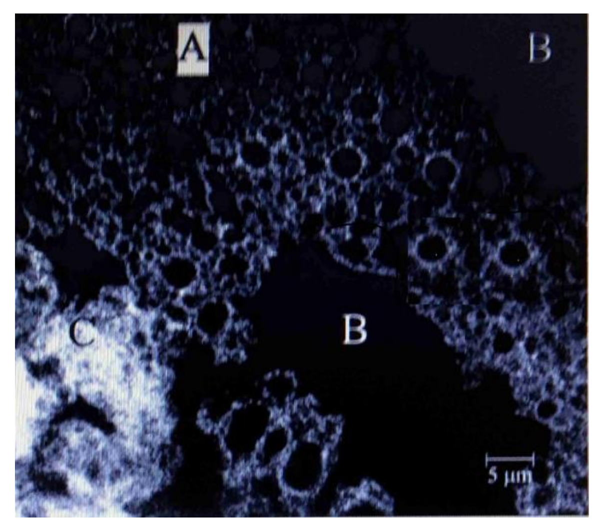


Figure 9.90. imagen de microscopia confocalde barrido laser de una emulsión altamente concentrada estabilizada con proteínas 1 % en peso centrifugada 30 minutos a 28.000 rpm luego de un tratamiento de flujo. A: región donde la emulsión permaneció visualmente inafectada por el tratamiento de flujp. B: región dentro de la ruptura macroscópica dentro de la emulsión altamente concentrada, llenada con aceite que se

separó como resultado de la coalescencia, C: región conteniendo “caecasas” de proteína remanentes luego de la coalescencia y colapso de las gotitas. [121].

Puede conseguirse una mejor comprensión del mecanismo de la interacción de polímeros con agregados de anfifilos como vesículas y liposomas mediante la observación microscópica, como se ejemplifica en las figuras 9.91 y9. 92 .

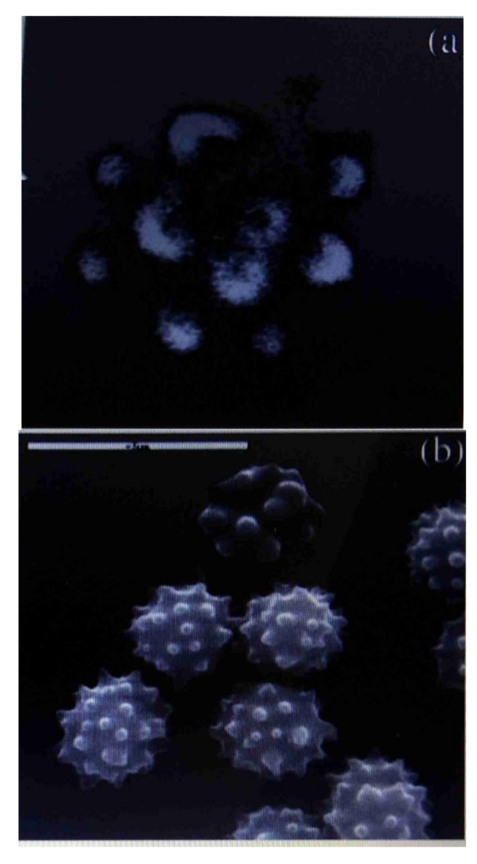


Figura 9.91: 2. Balsas de esferas de poliestireno aniónico de diámetro micrométrico (a) desordenada y (b) más ordenada adsorbida a la superficie de una vesícula estirada de bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB) y polioxietileno (9-10) p-tert-octil fenol (Triton X-100). Las esferas aniónicas de poliestireno forman balsas limitadas sobre la superficie de la vesícula en lugar de cubrirla uniformemente [122].

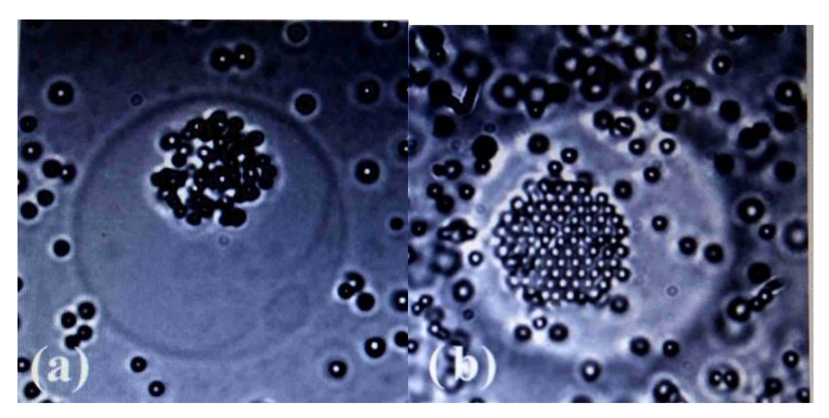


Figura 9.92: 3. Fotomicrografía confocal de una capa alternante de polielectrolito marcada fluorescentemente depositada sobre glóbulos rojos humanos con glutaraldehído en forma de equinocito. La microfotografía electrónica de barrido de la derecha muestra las características espículas cubiertas por las capas de polielectrolito. Los eritrocitos actuando como moldes pueden ser removidos agregando agentes oxidantes una vez que la capa de polielectrolito se completa [123-125].

Estudios mimetizando biomembranas.

Las vesículas unilaminares gigantes (VUG) son usadas como modelos de membranas celulares (Figura 9.93) y el estudio de la fisicoquímica de las membranas anfifílicas. La incorporación a la membrana de proteínas o su asociación con ellas o con polímeros permite estudiar comportamiento de biomembranas. Dadas sus grandes dimensiones (1-100 μm) es posible observarlas directamente en el microscopio óptico. (Figura 9.94)

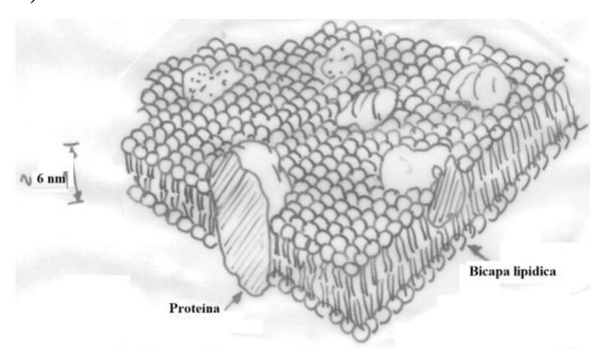


Figura 9.93: Estructura de una membrana celular, consistente en una bicapa lipídica con inclusiones de proteínas y otros componentes.

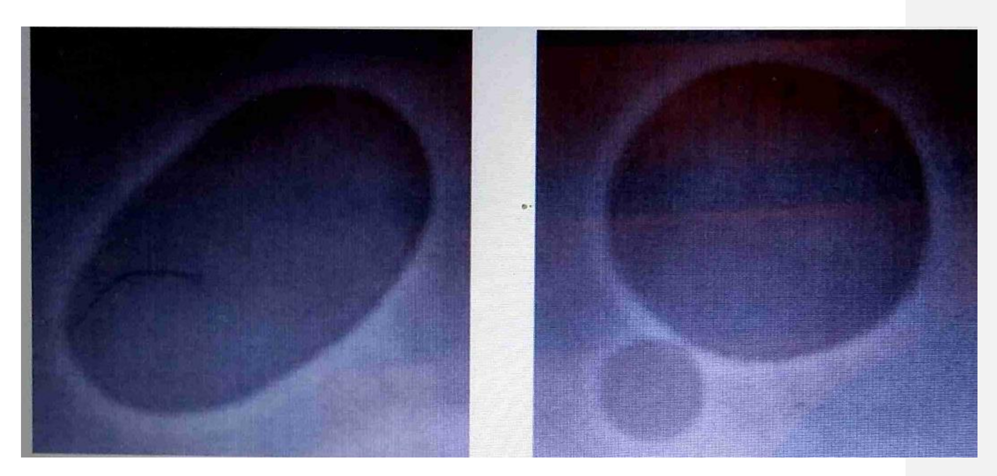


Figura9. 94: transición típica de forma de una vesícula gigante vista con microscopia de contraste de fase. La vesícula prolata expele un pequeño satélite y la curvatura más favorable de su membrana crece. El brote está aún unido a la vesícula madre (r = 5 μ) [126].

Sakai *et al*. [127] fabricaron vesículas con diámetros entre 4 y 30 μm mezclando el surfactante no iónico hidrofóbico Span 60 con un copolímero en bloque polioxietileno- polioxipropileno-polioxietileno Pluronic P123 o con colesterol en solución acuosa a temperatura ambiente. Como marcador fluorescente se usó el colorante hidrofóbico cumarina 540 ($C_{20}H_{18}N_2O_2S$, λ_{ex} = 458 nm, λ_{em} = 505 nm), que se solubiliza dentro de las regiones hidrofóbicas de los agregados y permiten visualizar la estructura de los mismos. Las fotografías de la Figura 9.95 se tomaron un día después de hecha la preparación, porque tomó ese tiempo al colorante entrar en la región hidrofóbica de los agregados.

El anfifilo Span 60 y la mezcla Span 60/colesterol forman vesículas no iónicas [128]. En el microscopio de fluorescencia mostraron imágenes de objetos brillante en forma de anillos (Figura 9.95), correspondientes a vesículas, ya que el colorante se disolvió en la capa hidrocarbonada de la bicapa de anfifilo. la forma anular es vista si el diámetro de la vesícula es mayor que la profundidad focal (∼1 μm) del microscopio de fluorescencia. Es decir, las vesículas con diámetro mayor que ∼1 μm se verán como anillos brillantes, los objetos con diámetro menor que el límite de detección del microscopio focal (∼1 μm) no podrán ser observados mediante el microscopio de fluorescencia.

La adición de Span 60 a Pluronic P123 tiende a acrecentar el tamaño de los agtregados de las mezclas Pluronic P123/Span 60.no se vieron estructuras anulares en el microscopip de fluorescencia (V. Figura 9.95 derecha), lo que se debe probablemente al pequeño tamaño de los agregados, menor que el límite detectable, un diámetro de ∼1 μm.

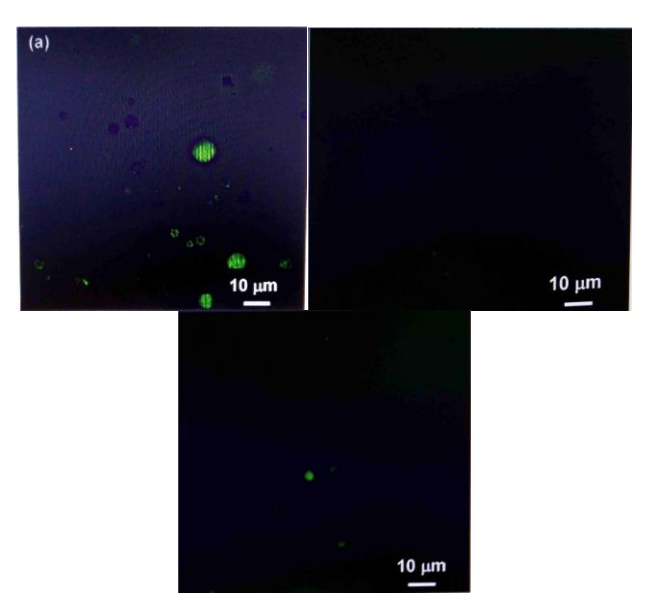


Figura 9.95: nicrofotografías de fluorescencia. Izquierda: agregados de Spam 60; centro: agregados de mezcja Spam 60/ colesterol 1:1 en masa). Derecha: agregados formados de mezcla Pluronic P123/Span 60 1:1 en masa, todos formados a temperatura ambiente (~25 ◦C) [127.

Emulsion concentrada pentacomponente

Por lo general las suspensiones de partículas dispersas devdiferente naturaleza no son muy comunes. Rocca y Stébé [128] estudiaron una pentacomponente que persistía aún a concentración extremadamente alta. La emulsión es una mezcla de un surfactante fluorado, uno hidrogenado, un fluorocarburo y un hidrocarburo y agua. Resultaron estables pese al antagonismo de los componentes y presentaron propiedades similares a sus homólogas puramente hidrocarbonadas. Eran sistemas trifásicos constituidos por dos tipos de emulsiones mezcladas. Los cinco componentes están presentes en ambas emulsiones, pero una es rica en fluorocarbonos y la otra en hidrocarbonos, Las emulsiones se denominaron "emulsiones gel" debido a sus propiedades viscoelásticas. El módulo elástico era de 300 Pa para las emulsiones fluoradazs y de 100 Pa para las hidrogenadas. La observación óptica de las emulsiones mostró una estructura compartimentada con gotitas polidispersas de agua con tamaños de unos pocos micrómetros, separadas por la fase oleosa consistente en una solución de micelas inversas hinchadas con agua (determinado por difraccipon de rayos X a bajo ángulko y de neutrones, como se ve en la Figura 96.

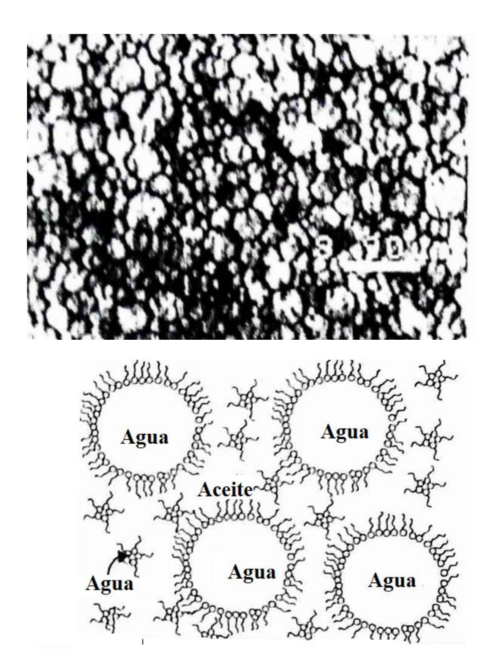


Figura 9.96: izquierda: microfotografía óptica de la emulsión prentacomponente altamente concentrada W/O, Φ = 0.95, objetivo 40. La barra corresponde a 8 μm. Derecha: Representgaciómn de la estructura de una emulsión W/O concentrada [129].

El número de aplicaciones de la microscopia óptica en el estudio de emulsiones y suspensiones podría aumentarse enormemente, pero lo ejemplificado anteriormente parece suficiente para dar ideas al experimentador.

BIBLIOGRAFÍA CITADA

1.-Hey, M.J, Al-Sagheer, F, *Langmui.r*, **10**, 1370 (1994).

2.-Leermakers, F.A.M., Sdranis, Y.S, Lyklema, J, Groot, R.D.,, *Colloids Surfaces A*, **85**, 135 (1994).

3.-Sela, Y., Magdassi, S., Garti, N., *Colloids Surfaces A*, **83**, 143 (1994).

4.-Rodríguez M.S., Albertengo L., Etcheverry M., Schulz P.C., "Studies on N-methylene phosphonic chitosan", *Colloid Polym Sci* **283,** 1298-1304 (2005)

5.-Fennema O.R., "*Introducción a la Ciencia de los Alimentos"*, Reverté, Barcelona (1982)

6.-Garti, N.., Katz, M., *J. Disp. Sci. Technol.* **6**,149(1985)

7.-Frieberg,S.E,. El-Nokaly,M.A., en *« Surfactants in Cosmetics »*, M.M. Rieger, Ed. , Marcel Dekker, New York (1985)

8.-Rieger, M.M., *Cosmetics & Toiletries*, **101**,23 (1986).

9.-Bibette J., Leal-Calderon F., Surfactant-stabilized emulsions, *Curr. Opinion Colloid Interface Sci*., **1**, 746-751 (1996)

10.-Bibelte J, Mason TG, Gang H, Weitz DA, Poulin P: Structure of adhesive emulsions. *Langmuir*, **9**:3352-3356 (1993)

11.-Bibelte J, Mason TG, Gang H, Weitz DA: Kinetically induced ordering in gelation of emulsions. *Phys Rev Let*t., **69**:981-984.(1992)

12.-Poulin P: Adhesion d'interfaces f1uides et agregation colloïdale dans les emulsions [PhD Thesis). Bordeaux: Université Bordeaux I; (1996)

13.-Marszall, L., *Farm. Pol*, **28**, 1191 (1972)

14.-Wedderburn, *Adv. Pharm. Sci.*, **1**, 195 (1964)

15.-Szantho, Petenau, Horvath, *Farmacia (Bucuresti)*, **18**, 559 (1970)

16.-Eisman, Cooper, Jaconia, *J. Am. Pharm. Ass., Sci. Ed.*, **46**, 144 (1957)

17.-Eide, Speiser, *Acta Pharm. Suec.* **4**, 185 (1967)

18.-Ullmann, *Informationsdienst A.P.V.*, **17**, 177 (1971)

19.-Tillman R, Kuramoto I, *J. Am. Pharm. Ass., Sci. Ed.,* **46**, 211 (1957)

20.-Miyawaki, Patel, Kostenbauder,- *J. Am Pharm. Ass., Sci. Ed.*, **48**, 315 (1959)

21.-Deluca, Kostenbauder, *J. Am. Pharm. Ass., Sci. Ed.*, **49**, 430 91960)

22.-De Navarre, R.G., *Amer. Perfum. Arom.,* **73**, 31 (1959)

23.-L. Marszall, *Riv. Italiana Essence, Profumi, Plante Officinali, Aromi, Saponi, Cosmetici, Aeosol,*, Mar. 1974

23.-Janistyn, H, *Fette u. Seifen,* **47**, 351 (1940)

24.-Treuter, EV., *"Wool Wax"*, Interscience, New York, (1956)

25.-Bennister, HL, King, A, Thomas, RK, *J. Soc. Chem. Ind.(London), **59**, 185 (1940)*

26.-Mukerjee, LN, Srivastava, SN, *Kolloid-Z,* **147**, 146 (1954)

27.-Ramsden W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and "suspensions". *Proc R Soc Lond*; 72:156–64. (1903)

28.-Pickering SU. Emulsions. *J Chem Soc Trans*; 91:2001–2021 (1907)

29.-Binks B. Particles as surfactants—similarities and differences. *Curr Opin Colloid Interface Sci*. 7, 21-41 (2002)

30.-Macierzanka A, Szeląg H, Szumała P, Pawłowicz R, Mackie AR, Ridout MJ. Effect of crystalline emulsifier composition on structural transformations of water-in-oil emulsions: emulsification and quiescent conditions. *Colloids Surf A*, ;334: 40–52. (2009).

31.-Binks BP, Rocher A. Effects of temperature on water-in-oil emulsions stabilised solely by wax microparticles. *J Colloid Interface Sci*, 335:94–104 (2009)

32.-D. Rousseau, Trends in structuring edible emulsions with Pickering fat crystals, *Curr. Opinion Colloid Interface Sci*. 18, 283–229 (2013)

33.-Ghosh S, Rousseau D. Fat crystals and water-in-oil emulsion stability. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 16:421–431 (2011).

34.-Dickinson E. Use of nanoparticles and microparticles in the formation and stabilization of food emulsions. *Trends Food Sci Technol*, 24:4–12 (2012).

35.-Frelichowska J, Bolzinger M-A, Chevalier Y. Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions. *J Colloid Interface Sci*, 351:348–356 (2010).

36.-Whitby CP, Fornasiero D, Ralston J. Structure of oil-in-water emulsions stabilised by silica and hydrophobised titania particles. *J. Colloid Interface Sci*., 342: 205–209 (2010).

37.-Laredj-Bourezg F, Chevalier Y, Boyron O, Bolzinger M-A. Emulsions stabilized with organic solid particles. *Colloids Surf A*, 413:252–257 (2012)

38.-Rayner M, Timgren A, Sjöö M, Dejmek P. Quinoa starch granules: a candidate for stabilising food-grade Pickering emulsions. *J Sci Food Agric*, 92:1841–1847 (2012).

39.-Li C, Sun P, Yang C. Emulsion stabilized by starch nanocrystals. *Starch*, 64: 497–502 (2012).

40.-Kalashnikova I, Bizot H, Cathala B, Capron I. New Pickering emulsions stabilized by bacterial cellulose nanocrystals. *Langmuir*, 27:7471–7479 (2011).

41.-Murray BS, Durga K, Yusoff A, Stoyanov SD. Stabilization of foams and emulsions by mixtures of surface active food-grade particles and proteins. *Food Hydrocoll.*, 25:627–638 (2011).

42.-Luo Z, Murray BS, Yusoff A, Morgan MR, Povey MJW, Day AJ. Particle-stabilizing effects of flavonoids at the oil–water interface. *J Agric Food Chem*, 59: 2636–2645 (2011).

43.-Binks BP, Boa AN, Kibble M, Mackenzie G, Rocher A. Sporopollenin capsules at fluid interfaces: particle-stabilised emulsions and liquid marbles. *Soft Matter*, 4017–4024 (2011).

44.-Ghosh S, Rousseau D. Triacylglycerol interfacial crystallization and shear structuring in water-in-oil emulsions. *Cryst Growth Des*.,2:4944–9454 (2012).

45.-King, A. Brit. Pat. 519,769, April 5, 1940

46.-Mukerjee, LN, Barthwal, JP, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, 207, 17 (1957)

47.-Mukerjee, LN, Barthwal, JOP, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **209**, 30 (1958)

48.-Mukerjee, LN, Srivastava, SN, *Kolloid-Z.*, **170**, 32 (1960)

49.-Koretskii, AF, Taubman, AH, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **124**, 358 (1959)

50.-Srivestava, SN, *Kolloid-Z*, **174**, 36 (1961)

51.-Sela, Y., Magdassi, S, Garti, N., *Colloids Surfaces A*, **83**, 143 (1994).

52.-E. Dickinson "Gums and Stabilizers for the Food Industry", G.O. Phillips, P.A. Williams y D.J. Wedlock (Editores), Cambridge, 1988, IRL Press

53.- M. Glicksman "Food Hydrocolloids", vol 1, Boca Raton, Florida, 1982, CRC Press

54.- E. Dickinson y K. Pawlowsky, *J. Agric. Food Chem*., 45, 3799 (1997)

55.-I. Aranberri, B.P. Binks, J.H. Clint, P.D.I. Fletcher, Elaboracion y caracterización de emulsiones estabilizadas por polimeros y agentes tensioactivos, *Rev, Iberoamer. Polím*., 7(3), 211-231 (Agosto de 2006)

56.-E. Dickinson y S. R. Euston "Food Polymers, Gels & Colloids", E. Dickinson (Editor), vol. 82, Cambridge, RSC Publications (1991)

57.-Hey, MJ, Al-Sagheer, F, *Langmuir*, **10**, 1370 (1994).

58.- Emulsions, Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry, L.L.Schramm, Ed, Adv. In Chem. Series 231, Am. Chem. Soc., Washington DC, 1992.

59.-T. B. Robertson, *Kolloid Z.*, **7**, 7 (1910)

60.-Fotografía de los autores.

61.-Ross, S., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **6**, 184 (1955)

62.-Y. Liu,, S. E. Friberg, Role of liquid crystal in the emulsification of a gel emulsion with high internal phase fraction, *J. Colloid Interface Sci.*, 340, 261–268 (2009)

63.-I. Aranberri, B.P. Binks, J.H. Clint, P.D.I. Fletcher, Elaboracion y caracterización de emulsiones estabilizadas por polimeros y agentes tensioactivos, *Rev, Iberoamer. Polím.*, 7(3), 211-231 (Agosto de 2006)

64.-Pickering, S.U., *J. Chem. Soc.*, 1112 (1934)

65.-Scarlett, A.J., Morgan, W.L., Hildebrand, J.H., *J. Phys. Chem.*, **31**, 1566 (1927)

66.-N- Ise, T Okubo, K. Yamamoto, H. Kawai, T. Hashimoto, M. Fugimura, Y.Hiragi, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7901-7906 (1980)

67.-N. Ise, T Okubo,M Sigimura, K Ito,HJ Nolte, *J Chem Phys*, 78, 536-540 (1983)

68.-N. Ise, T. Konishi, B.V.R. Tata, How homogeneous are "homogeneous dispersikns"? Counterion -mediated attraction between like.charged species, *Langmuir*, 15,4176-4184 (1999)

69.-T. Yoshiyama, I. S. Sogami, *Lamgmui*r, 3, 851-853 (1987)

70.-Wiegner, G, Marshall, C., *Z. physik. Chem.*, **140**, 1, 39 (1929),

71.-Packter, A., *Z. physik. Chem.*, **211**, 40 (1959)

72.-P.C .Heimenz, *"Principles of Colloid Chemistry"*, Dekker, New York & Basel (1977).

73.-Corona Galván, A. Martínez Gómez, J. Castañeda Pérez, P.C.Schulz, W.G. Miller, J. M. Domínguez y J.E. Puig, "Effect of the Emulsifier Type on the Copolymerization of Styrene and Acrylic Acid" *Polym. Eng. & Sci.*, **31(6),** 404-409 (1991).

74.-Aronson M, Princen HM: Contact angles associated with thin liquid films in emulsions. *Nature* 1980, 286:370-372-

75.-Salager J. "Formulation concepts for the emulsion maker in Pharmaceutical Emulsions and Suspensions" en F. Nielloud & G. Marti–Mestres (Eds.). Marcel Dekker. vol. 105, chap. 2, 19-72, New York, (2000)

76.-M.D. Luh, R.A.Bader, *J. Colloid Interface Sci*., **33**, 539 (1970)

77.--Adair, E Suvaci, Morphological control of particles, *Curr Opinion Colloid Interface Sci.*, **5**, 160-167 (2000)

78.-F.A. Heckman, *Rubber Chem. Tech.*, **37**, 1243 (1964)

79.-C. Bezemer, N. Schwarz, *Kollod Z.*, 146, 10 (1956)

80.-Tomado de Wikipedia 10/08/2022

81.-Sutheim, G.M. y Mattiell, J.J., *"Protective and Decorative Coatings",* vol. IV, p. 282, Wiley, New York (1944)

82.-Griffin, W.C., *"Encyclopedia of Chemical Technology"*, 2nd. ed., Wiley-Interscience, New York, vol. 3, p.124 (1965)

83.- Orr, C., Dalavalle, J.M., *"Fine Particle Measurement"*, p. 7, MacMillan Co., New York (1959)

84.-Kano, K, Yamaguchi, T, Ogawa, T., *J. Phys. Chem.* **88(4)**, 793 (1984)

85.- Slaterry, J. *AIChE J.*, **20**, 1145 (1974)

86.- Eley, D.D., Hey, M.J., Symonds, J.D., *J. Colloid Interface Sci.*, **54**, 462 (1976)

87.-Watson, H.H., Mulford, D.J. *Br. J. Appl. Phys.*, **3**, S105 (1954)

88.- Montgomery, D.W., *Rubber Age* **45**, 759 (1964)

89.-Ross, W.D., *Filtr. Sep.*, **10**, 587 (1973)

90.-Schott, H., Royce, A.E., *J. Pharm. Sci.*, **72**, 313 (1983)

91.-Klein, M.V., *Optics* Wiley, New York (1970)

92.-Loveland, R.P., *Photomicrography*, Wiley, New York (1970)

93.-Dixon, W.J., Massey, F.J., *Introduction to Statistical Analysis*, McGraw-Hill, New York (1969)

94.-K Ito, H Nakamura, H Yoshida, N Ise, *J Am Chem Soc*, 110,6955-6963 (1988)

95.-T. Yoshiyama, I. S. Sogami, *Lamgmuir*, 3, 851-853 (1987)

96.-E. N. Schulz , R. E. Ambrusi, D. B. Miraglia, E. P. Schulz, S. G. García, J. L. Rodriguez , P. C. Schulz, Evaluation of oil-in-water emulsions with cationic – anionic surfactants mixtures for potential use in the oil industry. *Colloids Surf. A: Physichem. Eng. Aspects*., **490,** 145-154 (2016)

97.-Lips, A., Smart, C., Willis, E., *Trans Faraday Soc.* **67**,2979 (1971)

98.-Nichosl, J.B., Bailey, E.D., en *Physical Methods of Organic Chemistry*, 2nd Ed., Weissberger, A., Ed., Interscience, New York (1949)

99.-Lips, A., Willis, E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **69**, 1226 (1973)

100.-Lissant, K.J., Maynan K.J., *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 201 (1973)

101.-Davis, S.S., Purewal, T.S., Burbage, A.S., *J. Pharm. Pharmacol.*, **28**, 60 (1976)

102.- Eley, D.R., Hey, M.J., Symonds, J.D., Willison, J.H.R., *J. Colloid Interface Sci.*, **54**, 462 (1976)

103.-Jeffreys, G.V., Davies, G.A., *Recent Advances in Liquid/Liquid Extraction*, Pergamon, Elmsford (1971)

104.-Ghosh S, Rousseau D. Freeze–thaw stability of water-in-oil emulsions. *J Colloid Interface Sci*, **339**:91–102 (2006).

105.-R. Chanamai, N. Herrmann, D.J McClements, Probing floc strucrure by ultrasonic spectroscopy, viscosimetry, and creaming measurements, *Langmuir*, 16,5884-5891 (2000)

106.-M.-F. Ficheux, L. Bonakdar, F. Leal-Calderon, J. Bibette Some Stability Criteria for Double Emulsions, *Langmuir*, 14, 2702-2706 (1998)

107.-S. Frasch-Melnik, F. Spyropoulos, I. T. Norton, $W_1/O/W_2$ double emulsions stabilised by fat crystals – Formulation, stability and salt release, *J. Colloid Interface Sci*., 350,178–185 (2010)

108.-N. Garti, A. Aserin, I. Tiunova, H. Binyamin, *J. Am. Oil Chem. Soc*. **76**, 383 (1999)

109.-R. Chanamai, N. Herrmann, D.J McClements, Probing floc strucrure by ultrasonic spectroscopy, viscosimetry, and creaming measurements, *Langmuir,* **16**,5884-5891 (2000)

110.-A Fernández-Nieves, J S van Duijnevekh, A Fernández -Barbero, B Vincent,F J de las Nieves, Structure formation from mesoscopic particles, *Phys Rev E***, 64,** 051603-051610

111.-R Boode, P Walstra, Partial, coalescence in oil in water emulsions 1. Nature of the aggregation. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Aspects***, 81**, 121-137 (1993)

112.- V. Verdinelli, M. A. Morini, P.V. Messina, P.C. Schulz, S. Alvarez, "Estudio de compatibilización de piedras de cuarcita-Cantera de Pigüé- con emulsiones de asfaltos". Libro de memorias (en CD) de la *XXXIV Reunión del Asfalto "Dr. Alfredo Pinilla"*, Mar del Plata, Argentina, 20 al 24 de noviembre de 2006. pp. 161-175.

113.-K Takamura, W. Heckmann, Formación de red polimérica en el residuo de emulsión recuperado por medio de secado con aire forzado, informe presentado en el 2nd International Symposium on Asphalt Emulsion Technology, (ISAET), Washington,D.C.,Nov. 1999.

114.-Schukin E.D., Pertsov A.V., Amélina E.A, Química Coloidal, Mir, Moscú, p. 314 (1988)

115.-Mercado RA, Sadtler V, Marchal P, Chopin L, Salager JL, Heteroflocculation of a cationic oil-in-water emulsion resulting from Fontainebleau' sandstone powder addition as a model for asphalt emulsion breakup, *Ind. & Eng. Chem. Res.* **51**: 11688-11694 (2012)

116.-.L. Rodríguez, A.E Ciolino, O.I Pieroni, B.M. Vuano, P.C Schulz, R. M. Minardi., "Un polímero anfifílico con propiedades de colector de derrames de petróleo", *Rev. Iberoamericana Polím*, **6(4),**347-361 (2005), revista electrónica, dirección: www.ehu.es/reviberpol ISSN **1988-4206** -

117.-J. L. Rodríguez, R. M. Minardi, A. Ciolino, O. Pieroni, B. Vuano, E. P. Schulz, P. C. Schulz – **"**Effect of an amphiphilic polymer on the evaporation behavior of its solutions in toluene and in water", *Colloids Surf. A; Physicochem. Aspects***. 352**, 74-78 (2009)

118.-JL Rodríguez, AE Sciolino, OI Pieroni, BM Vuano, PC Schulz, “A possible use of a polymeric surfactant as petroleum pollution collector” -11 de Junio de 2004.-**15th Surfactants in Solution Symposium**, Fortaleza, Brasil,

119.-Ghosh S, Tran T, Rousseau D. Comparison of Pickering and network stabilization in water-in-oil emulsions. *Langmuir*, 27:6589–6597 (2011).

120.-Rousseau D, Ghosh S, Park H. Comparison of the dispersed phase coalescence mechanisms in different tablespreads. *J Food Sci*., 74: E1–7 (2009).

121.-G, A. van Aken, F. D. Zoet, Coalescence in Highly Concentrated Coarse Emulsions, *Langmuir*, **16**, 7131-7136 (2000)

122.-Ramos L, Lubensky T, Dan N, Nelson P, Weitz DA. Surfactant-mediated two-dimensional crystallization of colloidal crystals. *Science*, **286**:2325-2328 (1999).

123.-M. H. From, Langmuir monolayers to nanocapsules, *Colloids Surf A*, **171**:25-31 (2000)

124.-D. G. Fuzzy. Nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. Science, 277:1232-1237 (1997)

125.-J.A. Zasadzinski, E. Kisak, C. Evans, Complex vesicle-based structures, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci***., 6**, 85 -89 (2001)

126.-H.-G. Dobereiner, Properties of giant vesicles, *Curr. Opinion Colloid Interface Sci***. 5**, 256-263 (2000)

127.-T. Sakai, H. Kurosawa, T. Okada, S. Mishima, Vesicle formation in mixture of a PEO-PPO-PEO block copolymer (Pluronic P123) and a nonionic surfactant (Span 65) in water, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **389,** 82–89 (2011)

128.-Manosroi, P. Wongtrakul, J. Manosroi, H. Sakai, F. Sugawara, M. Yuasa, M. Abe, Characterization of vesicles prepared with various non-ionic surfactants mixed with cholesterol, *Colloids Surf. B* **30** (2003) 129–13 (2003).

129.-S Rocca, MI Stébé, Mixed concentrated water/oil emulsions (Fluorinated/hydrogenated): Formulation, properties, and structuralstudies, *J Phys Chem,B* , **104,** 10490-1049-107 (2000)

GLOSARIO

A

,*a*, *b.c* : ejes cristalográficos

Acicular: : hábito cristalino en forma de aguja

Achro: acromático. Indicación en el objetivo.

Achromat: acromático. Indicación en el objetivo

Adición: Suma del retardo de la sección mineral o cristalina y el de la lámina auxiliar. • El color de interferencia de la sección cristalina o mineral baja de orden. • Ocurre cuando las direcciones de vibración de las ondas lenta y rápida de la sección mineral o cristalina son paralelas a las de la lámina auxiliar.

Aerosol OT (di-2-etilhexil sulfosuccinato de sodio),

Aerosol MA (di-2-etilhexil acetato de sodio)

Aerosol OT (di-2-etilhexil sulfosuccinato de sodio),

α; ángulo entre los ejes cristalográficos *b* y *c*

Alteración: Modificación debida a la reacción de algún elemento del cristal original con CO_2 o con agua que se encuentra en contacto con él, originando una nueva fase. En mierales aparece como un área de turbidez en los feldespatos, o como un reborde oscuro en los granos de olivino y en las fracturas.

Amici-Bertrand, lente de, también lente de Bertrand, lente auxiliar para determinar figuras de interferencia

AN: apertura numérica

Anhedral: : hábito cristalino. No presenta caras cristalinas

Ángulo crítico: Ángulo de incidencia de la luz, cuando pasa desde un medio más denso (el cristal con $\eta_1 = \eta_2$) a un medio menos denso (p.ej., el aire con $\eta_1 = 1 < \eta_2$) para el que el ángulo de refracción es de 90º, ya que el rayo transmitido se propaga a lo largo de la superficie de separación de los dos medios).

Ángulo de exfoliación: Ángulo entre dos trazas de exfoliación. El procedimiento de medida en el microscopio es el siguiente: Se coloca una traza paralela a un hilo del retículo y se anota la lectura de la platina. Se gira la muestra hasta que la otra traza sea paralela al hilo del retículo y se anota la lectura de la platina, la diferencia de lecturas es el ángulo de exfoliación Puede servir de diagnóstico en los cristales.

Ángulo de extinción: Ángulo entre una dirección de vibración y una dirección cristalográfica. Es una propiedad que ocurre en los cristales anisótropos biaxiales, con extinción oblicua. Para determinados minerales es una propiedad que permite identificarlos).

Anisótropo, Cristal: Aquél en el que la velocidad de la luz varía con la dirección. Su índice de refracción varía con la dirección.

Apo: apocromáticos. Indicación en el objetivo.

Área planar: zonav pseudoisotyópica en la tectura de un CL laminar.

Azul, fase: mesofase intertmedsia entre fase quiral e isotrópica al elevar la temperatura.

B

Behémico, ácido: ácido Unecoisanoico $C_{21}H_{41}COOH$

Becke, ensayo o test de la línea de: Permite determinar si el índice de refracción de una sección cristalina bajo el microscopio polarizante de transmisión es mayor o menor que el bálsamo de Canadá (η = 1,54) u otro medio de suspensión, o que otra sección cristalina diferente situada a su lado y de la que se conozca su índice de

refracción. También permite determinar el índice de refracción si se utilizan líquidos de inmersión de índice de refacción conocido.

Becke, Línea de: Es una línea brillante que se observa bordeando externa o internamente una sección cristalina o mineral incolora bajo examen con el microscopio polarizante de transmisión, cuando se desenfoca ligeramente al aumentar o disminuir la distancia con el objetivo.

Bertrand, lente de, también lente de Amici-Bertrand, lente auxiliar para determinar figuras de interferencia

β: ángulo entre los ejes cristalográficos *a* y *c*.

Biaxial: material con dos ejes ópticos

Biaxiales, Cristales: Ópticamente se caracterizan por tener dos ejes ópticos y tres índices de refracción extremos: $\eta_\gamma > \eta_\beta > \eta_\alpha$. Cristalizan en los sistemas cristalinos Rómbico, Monoclínico y Triclínico. En los cristales rómbicos cada índice de refracción extremo está asociado con un eje cristalográfico, con mueve posibilidades. En los cristales monoclínicos sólo un índice de refracción extremo está asociado con un eje cristalográfico. En los cristales triclínicos, en general no hay control de la simetría. Existen otros índices, $\eta_{\gamma'} > \eta_{\beta'} > \eta_{\alpha'}$, con valores intermedios entre η_γ, η_β, η_α.

Biaxiales negativos, Cristales o materiales: Aquellos en los que η más próximo a η_γ que a η_α La bisectríz aguda de los ejes ópticos coincide con el eje x de la indicatríz óptica. La bisectríz obtusa de los ejes ópticos coincide con el eje z.

Biaxiales positivos, Cristales o materiales: Aquellos en los que η más próximo a η_α que a η_γ La bisectríz aguda de los ejes ópticos coincide con el eje z de la indicatríz óptica

Biáxico: biaxial

Birrefringencia: **existencia de una doble refracción de los medios anisótropos**, también el valor de la diferencia entre los índices de refracción de un medio anisótropo $\mathbf{\Delta\eta = \eta_e - \eta_o}$.

Birrefringencia de un cristal biaxial: Es la diferencia entre los índices de refracción extremos: η_γ y η_α

Birrefringencia de un cristal uniaxial Es la diferencia entre los índices de refracción extremos, η_ω y η_α

Bolaanfifilo: anfifilo α-ω con dos grupos hidrofílicos situados en los extremos de la cadena hidrocarbonada, llamados así por su similitud con las boleadoras de dos bolas.

BXA = bisectriz aguda

BXO = bisectriz obtusa

C

C: para oculares compensadores, Inscripción en ocular.

Calamítica: con forma de cálamo o varilla

Caprilico, ácido: ácido octanoico CH_3-$(CH_2)_6COOH$

Cetílico, lcohol : alcohol hexadwcanoico ($C_{16}H_{31}OH$)

CF: *chrome-free*, libre de cromatismo. Indicación en el objetivo.

CFI: *chrome free infinity*, libre de cromatismo al infinito. Indicación en el objetivo.

CL: cristal líquido

CMC, cmc: Concentración micelar crítica, concentración a la cual aparecen las primeras micelas.

Colestérico: mesofase con estructurs de capas desplazadascangularmente como los escalones de una escalera en caracol

comp: para oculares compensadores, Inscripción en ocular.

Colores de interferencia Colores que se observan como consecuencia de la interferencia de las ondas cuando salen del cristal o mineral anisótropo.

Corr: indicación en el objetivo sore dispositivo para cortregir por espesor del cubreobjetos.

CR: indicación en el objetivo sore dispositivo para cortregir por espesor del cubreobjetos.

CTAB: bromuro de hexadeciltrimetilamonio (bromuro de cetiltrimetilamonio). También HTAB o C_{16}TAB.

C_{16}TAB: bromuro de hexadeciltrimetilamonio (bromuro de cetiltrimetilamonio). También HTAB o CTAB.

D

D: mesofase laminar monomolecular. (Ekwall)

DIC: *differential interference contrast*, Interferencia de contraste diferencial, Inscripción en el objetivo.

Disclinación: En cristalografía una disclinación es un defecto lineal en el cual es violada la simetría rotacional. Por analogía en cristales líquidos es un defecto en la orientación del director mientras que una dislocación es un defecto en el orden posicional.

Discótica: mesofase: mesofase formada por moléculas en forma aproximadamente de disco.

Discótica, molécula: molécula von forma de disco plano.

Dispersión: Variación del índice de refracción η con la temperatura T y con la longitud de onda λ. En general, la variación de η con T en los cristales puede considerarse despreciable.

Dispersión anómala: Aumento de η al aumentar λ. Se produce en cristales transparentes fuertemente coloreados, como consecuencia de la absorción de determinadas longitudes de onda de la región visible del espectro (absorción selectiva de la luz).

Dispersión normal: Disminución de η al aumentar λ.

DLT: distancia libre de trabajo (*free work distance*, FWD) de una lente objetivo.

E

Elipsoide de los índices: indicatríz óptica.

Elongación: Relación entre la dirección larga de una sección cristalina o mineral que presente hábito cristalino alargado y la dirección de vibración lenta (asociado con el índice de refracción mayor) de dicha sección.

Elongación negativa: Cuando el índice de refracción mayor (asociado con la onda lenta) coincide con la dirección larga de la sección cristalina que presenta hábito cristalino alargado. También se dice que la sección cristalina o mineral es largo-lenta.

Elongación positiva: Cuando el índice de refracción mayor (asociado con la onda lenta) coincide con la dirección larga de la sección cristalina o mineral que presenta hábito cristalino alargado. También se dice que la sección cristalinaes largo.lenta.

Escala de Newton: Agrupamiento de los colores de interferencia. Se divide en órdenes: primero, segundo, tercero, cuarto y superiores. Cada orden agrupa a una serie de colores y cada color está asociado a un retardo o diferencia de trayectoria, y por lo tanto a una longitud de onda.

Esméctica, fase: Cristal líquido en estratos paralelos

η: índice de refracción.

η_e : índice de refracción del rayo extraordinario = ε, η_z (si es en el compensador), $\eta_{z'}$

(si es en el espécimen).

η_o: índice de refracción del rayo ordinario = i, η_x (se es en el compensador), $\eta_{x'}$

(si es en el espécimen).

Esteárico, ácido : ácido octadecanoico.

Euhedral: hábito cristalino. Presenta caras bien definidas

Exfoliación: Es la rotura de un cristal o mineral por determinadas direcciones cristalográficas. El número de exfoliaciones que puede observarse al microscopio en un cristal preparado en lámina delgada depende de la orientación de la misma.

Extinción: Oscuridad que se observa como consecuencia de la interferencia constructiva de las ondas cuando salen del cristal o material anisótropo.

Extinción oblicua o inclinada_ Cuando una dirección cristalográfica (traza de exfoliación o plano cristalino) no coincide con una dirección óptica (dirección de vibración de la sección cristalina).

Extinción recta o paralela: Cuando una dirección cristalográfica (traza de exfoliación o plano cristalino) coincide con una dirección óptica (dirección de vibración de la sección cristalina). Se observa cuando la dirección cristalográfica de la sección cristalina que se encuentra en posición de extinción coincide con uno de los hilos del retículo, ya que éste marca la dirección de vibración de uno de los polarizadores.

Extinción simétrica: Similar a la extinción recta o paralela, pero en este caso la dirección cristalográfica bisecta a otras dos direcciones cristalográficas. Se observa cuando la dirección cristalográfica de la sección cristalina que se encuentra en posición de extinción coincide con uno de los hilos del retículo, ya que éste marca la dirección de vibración de uno de los polarizadores.

F

Φ: fracción en volumen = volumen de la fase considerada / volumen total del sistema.

Fibroso: : hábito cristalino en forma de fibras.

Figura de interferencia: Figura que se forma en cristales anisótropos transparentes por interferencia de la luz.

Figura de interferencia biaxial: Figura que se forma en cristales biaxiales transparentes por interferencia de la luz (Figura 13).

Figura de interferencia de bisectríz aguda: Figura de interferencia biaxial que se observa en secciones perpendiculares a la bisectríz del ángulo agudo de los ejes ópticos (eje Z si el cristal) es (+) o eje X si el cristal o mineral es (-)).

Figura de interferencia de bisectríz obtusa: Figura de interferencia biaxial que se observa en secciones perpendiculares a la bisectríz del ángulo obtuso de los ejes ópticos (eje X en cristal o minerales (+) y eje Z en cristal o mineral es (-))) (Figura 13)

Figura de interferencia de eje óptico centrado: Se observa en secciones perpendiculares al eje óptico de un cristal o mineral uniáxico o biáxico (Figura 14)

Figura de interferencia general: Figura proporcionada por una sección general (sección que no es paralela a ninguno de los ejes X, Y o Z, por lo tanto no es perpendicular a una de las secciones principales XY, XZ o YZ).

Figura de interferencia de eje óptico no centrado: Se observa en secciones que forman un ángulo distinto a 0º y 90º con el eje óptico de un cristal o mineral uniaxial o biaxial (figura 15).

Figura de interferencia flash: Se observa en secciones paralelas al eje óptico de un cristal uniaxial y en secciones perpendiculares a la normal óptica de un cristal biaxial, En cristales uniaxiales se observa en secciones paralelas al eje óptico (eje cristalográfico *c*). Son secciones con índices de Miller (h00), (0k0) y (hk0). En cristales o minerales biaxiales se observa en secciones perpendiculares a la normal óptica (eje Y perpendicular al plano óptico).

Figura de interferencia semigeneral: Figura proporcionada por una sección semigeneral (sección paralela a uno de los tres ejes principales X Y o Z y perpendicular al plano que contiene a los otros dos ejes).

Figura de interferencia uniaxial Figura que se forma en cristales o minerales uniaxiales transparentes por interferencia de la luz (Figura 12.

Fluar: semiapocromático. Indicación en el objetivo.

Forma: Morfología de un cristal o mineral.

FWD: distancia libre de trabajo (*free work distance*, DLT) de una lente objetivo.

G

γ: ángulo entre los ejes cristalográficos *a* y *b*.

Gly: glycerol, medio de inmersión a emplear con el objetivo, inscrito en el mismo.

H

H: *heating stage*, puede emplearse en microscopios con platina caliente. Inscripción en el objetivo.

H: Para un alto punto focal del observador que usa lentes durante la observación microscópica, Inscripción en ocular.

Hábito: es la forma más habitual con la que suele presentarse un cristal o mineral en un determinado tipo de rocas.

HI: *homogeneous immersion*, immersion homogénrea, medio de inmersión a emplear con el objetivo, inscrito en el mismo.

Homeotrópico: preparaciones en las cuales el eje óptico es normal al plano de la preparación.

HTAB: bromuro de hexadeciltrimetilamonio (bromuro de cetiltrimetilamonio). También CTAB o C_{16}TAB.

I

Imagen intermedia: la que forma la lente objetivo dentro del tubo.

Inclusión: Sólido, líquido o gas dentro de un cristal. Algunas inclusiones son características de determinados cristales o minerales.

Indicatriz: figura que representa las propiedades ópticas de un cristal anisotrópico para la luz de una dada longitud de onda.

Isocromas o isocromáticas: Zonas de igual color de interferencia (o retardo) que se corresponden con zonas del cristal o mineral en las que sus direcciones de vibración no coinciden con las del polarizador y analizador. Figura de interferencia.

Isogiras: Zonas extinguidas que se corresponden con zonas del cristal en las que las direcciones de vibración coinciden con las del polarizador y analizador. Figura de interferencia.

Isocromáticas o Isocromas: Partes igualmente coloreadas de la figura de interferencia que corresponden a zonas del cristal en las que sus direcciones de vibración no coinciden con las del polarizador y analizador. Son, por lo tanto, el lugar de todos los puntos en la figura de interferencia que presentan el mismo color de interferencia, es decir, el mismo retardo. Su posición y forma puede cambiar al girar el cristal bajo observación.

Isogiras: Partes negras de la figura de interferencia que corresponden a zonas del cristal o mineral en las que sus direcciones de vibración coinciden con las del polarizador y analizador. Su forma y posición dependen de la orientación y carácter óptico (uniaxial o biaxial) de la sección cristalina situada sobre la platina del microscopio-

Isótropo, Cristal o material; Aquél en el que la luz viaja con la misma velocidad en cualquier dirección. Su índice de refracción, η, tiene el mismo valor en cualquier dirección

J

K

K: para oculares compensadores, Inscripción en ocular.

L

Λ = "hace un ángulo con"

λ:longitud de onda de la luz.

Láurico, ácido: ácido dodecanoico.

Liotrópico: mesofase producida al adicionar un solvente.

M

M: molaridad

m: molalidad

M25: rosca de 25 mm. Inscripción en el objetivo.

M32: : rosca de 32 mm. Inscripción en el objetivo.

Macla: Asociación de uno más cristales o minerales con diferente orientación cristalográfica. Cuando los cristales o minerales son anisótropos y se observan bajo el microscopio entre polarizadores cruzados aparecen unos que están extinguidos y otros no.

Melatopo(s): Salida del eje óptico o de los ejes ópticos. Figura de interferencia.

Mesofase: fase con propiedades intermedias de líquidos y sólidos, también cristal líquido, líquido cristalino y fase o estado mesomórfico

Mesógeno: sustancia capaz de producir cristales líquidos

Michel-Levy, tabla de: Relación de retardo, colores de interferencia, espesor y birrefringencia.

Middle: denominación antigua de la mesofase hexagonal

Mirístico, ácido: ácido tetradecanoico

M_o; **magnificación de** la lente objetivo

M_L; **magnificación de** la lente ocular

N

N: *normal field*, campo normal. Indicación en el objetivo.

$n_{C:}$ número de átomos de czarbono en la cadena hidrocarbonada

Neat: denominación antigua de la mesofase laminar.

Nematógeno: compuesto que genera CL nemáticos.

Neofluar: semiapocromático. Indicación en el objetivo.

NP-10 (p-isononilfenol decaglicol éter)

NPL *normal view plan*, plano de vista normal. Indicación en el objetivo.

O

OA: *optical axis*, eje óptico

Oel: aceite, medio de inmersión a emplear con el objetivo, inscrito en el mismo.

OE: unidades oxietileno en una cadena polioxietilénica.

Oil: aceite, medio de inmersión a emplear con el objetivo, inscrito en el mismo.

Opt.pl.= plano óptico

ON: óptico normal

P

P: marca en el objtivo que indica que está diseñado para miceroscopio polarizante.

Palmítico, ácido: ácido hexadecanoico.

Periodicidad traslacional: repetición de estructura al trasladarse en alguna dirección dentro del material.

Plan: corrige curvatura de campo. Indicación en el objetivo.

Plano: corrige curvatura de campo. Indicación en el objetivo.

Prismático: : hábito cristalino alargado en una dirección

Pleocroicos, Cristales: los que muestran pleocroismo, y por lo tanto son anisótropos.

Pleocroísmo: Es el cambio de color con la orientación en un cristal o mineral anisótropo.

PPL: luz polarizada plana proveniente del polarizador.

PO: marca en el objetivo que indica que está diseñado para microscopio polarizante.

Pol: marca en el objetivo que indica que está diseñado para microscopio polarizante.

Posición de extinción: posición en la que las direcciones de vibración del cristal o de una de sus secciones coinciden con las direcciones de vibración de los dos polarizadores cruzados entre los que se encuentra situado.

Q

Quiral nemática, fase: mesofase colestérica.

R

Relieve: es la mayor o menor pronunciación del contorno del cristal o del mineral como consecuencia de la diferencia entre los índices de refracción del mismo y del medio que lo rodea.

Retardo: Diferencia de trayectoria entre la onda rápida y la lenta al salir de un cristal o mineral anisótropo. Se expresa: $\Delta = d(\eta_{may} - \eta_{men})$ donde: d es el espesor, η_{may} es el índice de refracción mayor asociado a la onda lenta y η_{men} es el índice de refracción menor asociado a la onda rápida.

RMS: Rosca del objetivo estandarizada de acuerdo a la Royal Microscopy Society para garantizar una compatibilidad universal. Indicación en el objetivo.

S

S: área disponible por grupo polar en la superficie de un agregado. .

σ: ángulo que forman los planos que contienen el zig-zag de las cadenas hidrocarbonadas con el plano (001), en cristales de anfifilos

Signo óptico: En cristales o minerales uniaxiales, término utilizado para distinguir aquéllos en los que el índice de refracción extraordinario es mayor o menor que el ordinario. Es positivo (+) si $\eta_{\varepsilon} > \eta_{\omega}$ y negativo (-) si $\eta_{\omega} > \eta_{\varepsilon}$. En cristales biaxiales es el término utilizado para distinguir aquéllos en los que el índice de refracción η_{γ} es mayor o menor que η_{α} en las siguientes condiciones: es positivo (+) si $\eta_{\gamma} > \eta_{\alpha}$ y η_{β} se aproxima a η_{α}. Es negativo (-) si $\eta_{\alpha} > \eta_{\gamma}$ y η_{β} se aproxima a η_{γ}.

Superficie de Bertin: Superficie en la figura de interferencia biaxial que une los puntos de emergencia de rayos procedentes de un cristal o biaxial o que tienen el mismo retardo. Son concéntricas a los melatopos de la figura de interferencia.

Sustracción: Resta del retardo de la sección cristalina y el de la lámina auxiliar. El color de interferencia de la sección cristalina sube de orden. Ocurre cuando las direcciones de vibración de las ondas lenta y rápida de la sección cristalina son perpendiculares a las de la lámina auxiliar.

T

Tabular: : hábito cristalino plano

τ: ángulo total que forman las cadenas hidtocarbonadasconel plano (001), en cristales de anfifilos.

Termotrópico: mesofase producida al calentar una muestra.´

Textura: aspecto que presentan las imágenes de cristales líquidos al microscopio, en especial con luz polarizada y polaroides cruzados.

Transparente, Cristal o material: material que es atravesado por la luz visible. Puede ser observado en un microscopio polarizante de transmisión cuando su espesor es de 30 μm.

U

UIS: *universal infinity system*, sistema universal al infinito. Indicación en el objetivo.

Uniaxiales, Cristales o materiales: Cristalizan en los sistemas Tetragonal, Hexagonal y Romboédrico. Ópticamente se caracterizan por tener un eje óptico y dos índices de refracción extremos: índice de refracción ordinario, η_ω, asociado al rayo ordinario (sigue la ley de Snell), e índice de refracción extraordinario, η_ε, asociado al rayo extraordinario (no sigue la ley de Snell) Existen otros índices de refracción, $\eta_{\varepsilon'}$, con valor intermedio entre η y η_ε. La variación de los índices de refracción con la dirección en el cristal o mineral se puede estudiar mediante la indicatríz uniáxial o elipsoide de los índices uniaxial.

Uniaxiales positivos, cristales o materiales: aquellos en los que se cumple que $\eta_\varepsilon > \eta$.

Uniaxiales negativos, cristales o materiales: aquellos en los que se cumple que $\eta_\omega > \eta$.

Uniáxico: uniaxial

UW: *Ultra wide*, en oculares que poseen un campo visual muy amplio. Inscripción en ocular.

V

Viscoisotrópica, fase: mesofase cúbica.

W

W: agua, medio de inmersión a emplear con el objetivo, inscrito en el mismo.

w/corr: indicación en el objetivo sore dispositivo para cortregir por espesor del cubreobjetos.

Wasser: agua, medio de inmersión a emplear con el objetivo, inscrito en el mismo.

Water: agua, medio de inmersión a emplear con el objetivo, inscrito en el mismo.

X

XPL : luz polarizada cruzada.proveniente del analizador.

X,Y,Z = "ejes de elasticidad" o direcciones α, β, γ

X: dirección del compensador del rayo ordinario, con índice de refracción $\eta_o = \omega$, η_x.

X': dirección del espécimen del rayo ordinaro, con índice de refracción $\eta_o = \omega$, $\eta_{x'}$.

Y

Z

Zonado: Variación composicional dentro de un mineral. Muchas veces afecta al color y, entre polarizadores cruzados, se observa por cambios en la birrefringencia o en la extinción.

Z: dirección del compensador del rayo extraordinario, con índice de refracción $\eta_e = \varepsilon$, η_z.

Z': dirección del espécimen del rayo extraordinaro, con índice de refracción $\eta_e = \varepsilon$, $\eta_{z'}$.

-11-
CONTENIDO DEL CURSO

6.- **OTRAS MESOFASES.** (pp. 202- 220) Textura cubica o viscosa isotropica (v). Mesofases nematicas. Mesofase "neat viscosa" o hexagonal compleja. Otras mesofases internas. Fases que aparecen en jabones anhidros a alta temperatura. Efectos anormales observados en el microscopio de luz polarizada. Identificacion microscopica de las fases laminar y hexagonal. Bibliografía citada.

7.- **MUESTRAS MULTIFASICAS.** (pp. 221-235) Dilución periférica. Evaporación periférica. Reacción entre dos soluciones. Bibliografia citada

8.- **BIRREFRINGENCIA DE FLUJO**. (pp. 236-245) Estructuras que son isotropás en reposopero pueden dar birrefringencia por flujo o deformación. Las soluciones micelares. Micelas directas. Micelas inversas. Microemulsiones. Birrefringencia de flujo en soluciones isotrópicas de andfifilos. Bibliografia citada.

9.- **MICROSCOPÍA ÓPTICA EN EMULSIONES Y SUSPENSIONES**. (pp. 246-343) Introduccion. Sistemas dispersos. Tipos de dispersiones. Clasificación de los Sistemas Dispersos. Ubicuidad de los sistemas dispersos. Emulsiones. Estabilidad. Preservación de emulsiones con hidrocoloides. Efecto del tipo de emulgente. Estabilización con polvos. Estabilización con microemulsión. Relación entre la estructura del anfifilo y su comportamiento emulsificante. Guías generales. Compatibilidad del emulgente con el empleo de la emulsión. Preservantes. Concentración. Analisis y ensayos de emulsiones y suspensiones. Determinación de la presencia de emulsiones. Distinción entre tipos de emulsiones. Variación de la fase interna con la concentración. Componentes y cantidades de cada fase. Suspensiones y soles. Estabilidad de soles y suspensiones. Estabilización de soles y suspensiones. El proceso de coagulación. Suspensiones floculadas y defloculadas. Estabilidad de agregación. Distribucion de tamaños de particulas. Tamaño y forma de las partículas. Funciones de distribución. Promedios y momentos. Distribución de Poisson. Distribución Gaussiana o normal. Distribución logarítmica. Otras funciones de distribución de tamaños. Asimetría. Ajuste de datos experimentales a curvas de distribución. Determinación del tamaño de las partículas y su distribución. Microscopios Opticos. Determinación de la distribución de tamaño de las particulas por análisis computacional. Microscopio confocal. Microscopia de luz reflejada. Ultramicroscopio y movimiento browniano. Algunos ejemplos de aplicación. Efecto de la modificación del emulgente. Estabilidad. Importancia de la estabilidad en el almacenaje. Ensayos de estabilidad. Efecto de la temperatura sobre las emulsiones. Estabilidad de las emulsiones en el tiempo. Estudio de la eficiencia para producir emulsiones asfálticas. Afinidad emulsión-piedras. Estudio de un colector de derrames de petróleo. Emulsiones estabilizadas con polvos. Estudios mimetizando biomembranas. Emulsión concentrada pentacomponente. Bibliografía citada.

10.- GLOSARIO. (pp. 344-351)

11.- CONTENIDO DEL CURSO. (pp. 352-353)